ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 4

ИЮЛЬ-АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1952

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

М. М. ДУБИНИН

О ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ АДСОРБЕНТОВ*

За последнее десятилетие мы являемся свидетелями все возрастающего практического применения явления адсорбции. Рекуперация паров летучих растворителей, выделение бензина из природных газов, разделение газовых смесей являются наиболее яркими примерами адсорбционных процессов в газовой фазе, осуществляемых в технике. Адсорбенты также широко применяются для очистки жидкостей и растворов от различных примесей. Во всех этих случаях мы встречаемся с пористыми адсорбентами, имеющими также самостоятельное значение в технике в качестве основы для катализаторов.

Физическая адсорбция газов, паров и растворенных веществ существенно зависит от пористой структуры адсорбентов, определяющей также и свойства адсорбентов как носителей катализаторов. Поэтому детальное изучение структуры адсорбентов имеет не только научное, но и немаловажное практическое значение.

В общем случае наиболее распространенных адсорбентов, какими являются активные угли, мы встречаемся с тремя разновидностями пор. Наиболее крупными из них являются макропоры, в ряде случаев доступные для исследования при помощи оптического микроскопа (фиг. 1). Для детального изучения распределения объема макропор по эффективным радиусам наиболее пригоден метод вдавливания ртути, основанный на измерении объема несмачивающей стенки пор ртути, заполняющих их при различных гидростатических давлениях. Каждому давлению P отвечает определенный эффективный радиус r наименьших по размерам пор из числа заполненных ртутью:

$$r = -\frac{2\sigma \cos \vartheta}{P}, \qquad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение ртути и ϑ — краевой угол смачивания, равный по нашим опытам 142°.

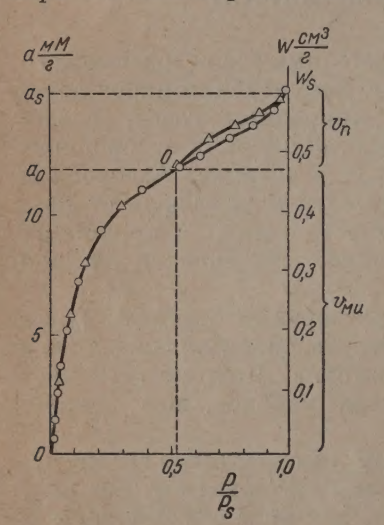
По результатам таких измерений можно построить дифференциальную кривую распределения объема пор. Обычно она характеризуется максимумом, указывающим на размеры наиболее преобладающих макропор. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы макропор для различных активных углей заключаются в пределах от 1000 до 10 000 Å. Радиусы наиболее крупных макропор достигают тысячных долей сантиметра.

Макропоры активного угля не имеют значения для равновесной сорбции и делают только легко доступными для адсорбируемых молекул внутренние части зерен угля. Удельная поверхность макропор не превышает 1—2 м²/г и поэтому адсорбированные количества веществ на их стенках ничтожно малы. Таким образом, макропоры угля играют роль крупных транспортных артерий для молекул адсорбируемых веществ.

* Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии Наук СССР 27. III. 1952 г.

Более мелкой разновидностью пор активного угля являются переходные поры, объемно заполняющиеся при сорбции паров органических веществ в результате процесса капиллярной конденсации. Характерным для капиллярной конденсации является несовпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотермы, образующие гистерезисную петлю. Сорбированное количество пара в виде жидкости от равновесного давления, соответствующего точке начала гистерезиса до предельной величины сорбции при относительном давлении $p / p_s = 1$, выражает объем переходных пор (фиг. 2).

По теории капиллярной конденсации каждому равновесному давлению пара отвечает определенный радиус кривизны мениска, равный при условии полного смачивания, радиусу свободного пространства между адсорбционными пленками в наиболее мелких из числа заполненных переходных порах. После введения поправки на толщину адсорбционной пленки получаем эффективный радиус наиболее мелких заполненных переходных пор. Такие измерения позволяют при учете адсорбированного количества пара вычислить дифференциальную кривую распределения объема переходных пор по эффективным радиусам.



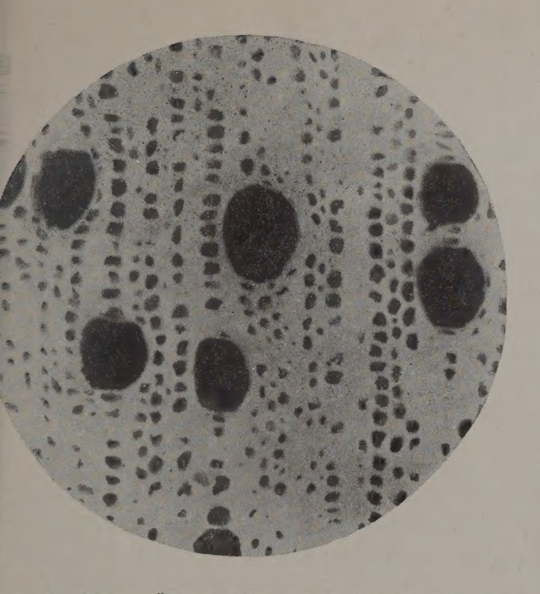
Фиг. 2. Изотерма сорбции и десорбции паров метилового спирта при 20° для активного угля

Переходная пористость активных углей в большинстве случаев доступна для исследования и другими методами, например по вдавливанию ртути и электронно-микроскопическим методом (фиг. 3). Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы переходных пор различных активных углей заключаются в пределах от 70 до 170 Å. Так как объемы переходных пор в различных активных углях изменяются в широких пределах от нескольких сотых до порядка десятых долей см³/г, то их удельная поверхность может составлять от нескольких единиц до 100 м²/г.

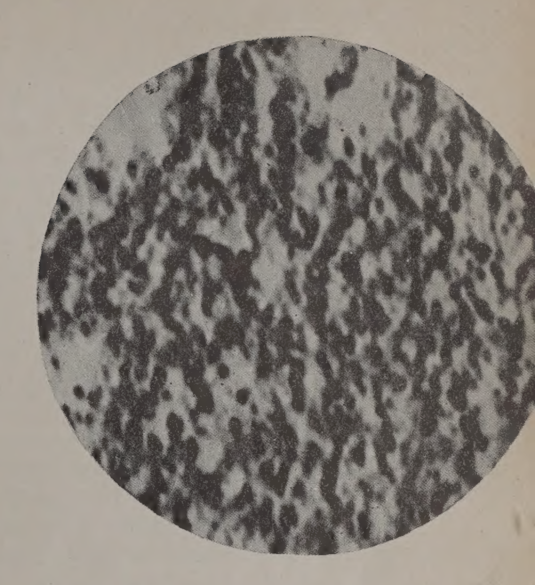
Наиболее мелкой разновидностью пор активного угля являются микропоры, не доступные для непосредственного наблюдения даже при помощи электронного микроскопа. Исследование адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул, т. е. применение развитого нами метода «молекулярных щупов», позволяет сделать вывод о том, что размеры микропор по порядку величин приближаются к размерам молекул. Столь тонкие поры или свободные объемы в кристаллической структуре, образованной не вполне упорядоченным пространственным расположением шестичленных элементарных графитовых колец в схеме турбостратной структуры углерода, приводят к весьма значительной удельной поверхности микропор активных углей, имеющей порядок сотен м²/г.

При адсорбции паров на поверхности микропор в результате сжатия происходит превращение адсорбированного пара в жидкость. Быстрое увеличение толщины адсорбционного слоя, в связи с существенно повышенными адсорбционными потенциалами в тонких микропорах, ведет к заполнению всего объема микропор ожиженным паром. Характерным для адсорбционного процесса является обратимость адсорбционного равновесия, т. е. совпадение адсорбционных и десорбционных ветвей изотерм.

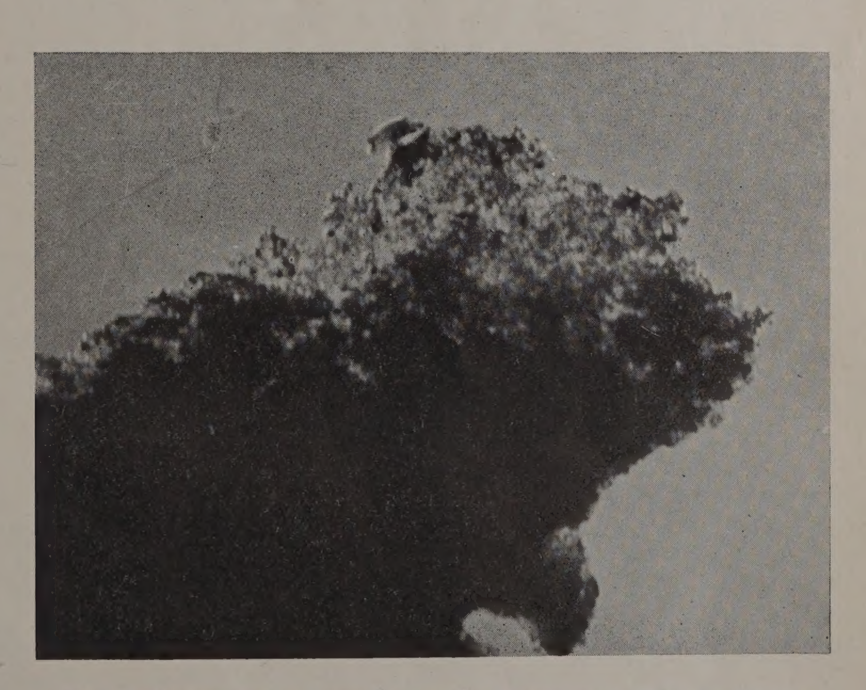
Микропоры активного угля также заполняются чистым растворенным веществом в виде жидкости при предельной адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых кислот или спиртов жирного ряда. Хорошее совпадение объемов пор, заполненных ожиженным паром для точки начала



иг. 1. Микрофотография древесного активного угля



Фиг. 6. Электронная микрофотография сил[и]кагеля E, подтененного золотом. Поры —тем[]ные кружочки $\times$ 13 000



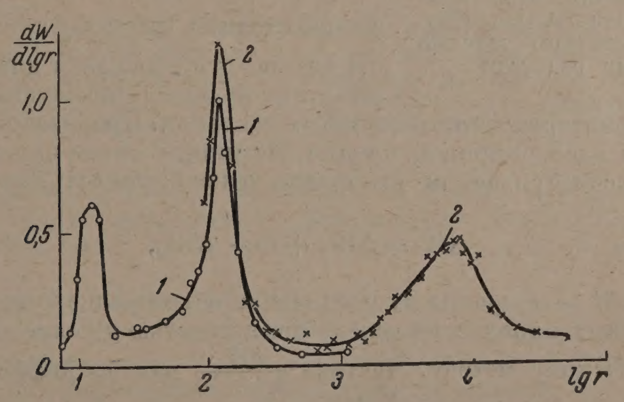
Фиг. 3. Электронная микрофотография активного угля из сахара с развитой переходной пористостью

гистерезиса и кислотами или спиртами для предельной адсорбции из растворов, служило основой для развитого Киселевым метода определения объемов микропор активных углей.

Таким образом, сорбция органических парообразных веществ активными углями складывается из процесса адсорбции, ведущего к заполнению объема микропор при обычно несущественной величине полимолекулярной адсорбции на поверхности переходных пор, и процесса капиллярной конденсации, в результате которого заполняются переходные поры. Единственным исключением являются водяные пары. Размеры молекул воды значительно меньше молекул органических паров и процесс адсорбции обязан только относительно слабым дисперсионным силам при наличии более сильного взаимодействия дипольных молекул воды друг с другом. Все это приводит к заполнению объема микропор в основном в результате капиллярной конденсации водяных паров. Более крупные переходные поры в сорбционном процессе, как правило, не заполняются объемно.

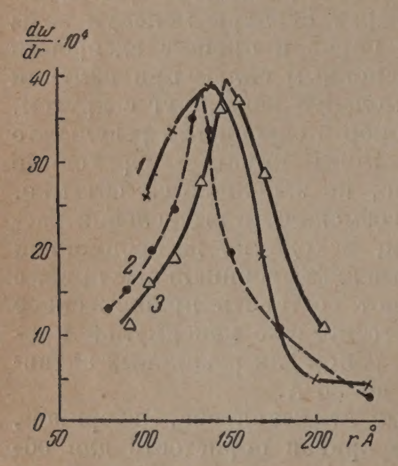
В результате появляется приближенная возможность вычисления распределения объемов микропор по радиусам, исходя из десорбционной ветви изотермы для водяных паров. Подобные дифференциальные кривые распределения имеют максимум и позволяют составить приближенное представление о размерах микропор. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы микропор для различных активных углей заключаются в пределах от 11 до 25 Å.

На фиг. 4 изображена, по опытным данным Александрова, Завериной, Плаченова и Чепурного, дифференциальная кривая пористости для образца активного угля, полученного в лабораторных условиях, в котором в достаточной мере развиты объемы пор всех разновидностей. Первая часть кривой с максимумом при $r = 18$ Å отвечает микропорам угля с объемом 0,19 см³/г и удельной поверхностью 240 м²/г. Она вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации водяных паров. Вторая часть кривой, также имеющая максимум при $r = 140$ Å, принадлежит переходным порам с объемом 0,49 см³/г и удельной поверхностью $\sim$150 м²/г. Кривая *1* (фиг. 4) вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации паров бензола без поправок на адсорбированное количество; кривая *2* отвечает опытам по вдавливанию ртути. Следует отметить хорошее совпадение дифференциальных кривых распределения переходных пор, полученных различными методами. Наконец, третья часть кривой также с максимумом при $r = 7900$ Å относится к макропорам угля с объемом 0,43 см³/г и удельной поверхностью 1,9 м²/г.



Фиг. 4. Дифференциальная кривая распределения объемов всех разновидностей пор активного угля по логарифмам эффективных радиусов

Для более детального сопоставления дифференциальных кривых распределения объема переходных пор, вычисленных из сорбционных измерений и из опытов вдавливания ртути, на фиг. 5 изображены эти кривые для шкалы эффективных радиусов взамен их логарифмов. Кривая *1* соответствует опытам вдавливания ртути, кривая *2* — капиллярной конденсации паров бензола без поправок на адсорбированное количество и при вычислении кривой *3* учтены поправки на толщины и объемы адсорбционных слоев. Для вычисления поправок служила измеренная Джигит изотерма адсорбции паров бензола на прокаленной при 950° в вакууме саже со сферическими частицами с удельной поверхностью 100 м²/г, определяющей объем мономолекулярного адсорбционного слоя. Частное из адсорбированного количества пара на величину адсорбции, отвечающую образованию сплошного монослоя, давало для каждого равновесного относительного давления толщину адсорбционной пленки h.



Фиг. 5. Дифференциальные кривые распределения объемов переходных пор активного угля по эффективным радиусам

По десорбционной ветви изотермы сорбции паров бензола активным углем каждому интервалу относительных давлений соответствовало приращение объема ΔW_1 ожиженного пара. Этому приращению приближенно отвечала поверхность адсорбционной пленки $\Delta s = \frac{2\Delta W_1}{r}$, несущественно отличавшаяся для столь крупных пор от поверхности заполняющихся пор в данном интервале относительных давлений. Произведение $\Delta s \cdot h = w$ давало объем адсорбционной пленки. Истинный объем пор ΔW, заполняющихся в рассматриваемом интервале относительных давлений, выражался:

$$\Delta W = \Delta W_1 + w - \Delta W_a, \tag{2}$$

где $\Delta W_a = s \cdot \Delta h$ — поправка на увеличение объема адсорбционной пленки в более крупных порах с удельной поверхностью s, определявшейся по термодинамическому методу. Частное $\frac{\Delta W}{\Delta (r+h)}$ давало дифференциальный объем пор, соответствующий эффективному радиусу $r + h$, где r — вычислялся по уравнению Томсона по среднему равновесному относительному давлению для данного интервала.

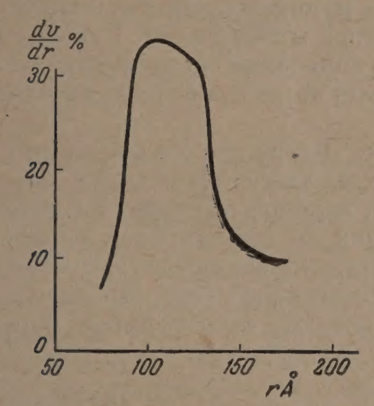
Введение поправки на адсорбированное количество приближает кривую *3* по форме к кривой *1*. Максимумы кривых *1* и *3* оказываются смещенными приблизительно на 10 Å, составляющих ~6% от эффективного радиуса $r + h = 154$ Å для максимума кривой. Это расхождение не является существенным и при наложении кривые *1* и *3* совмещаются достаточно удовлетворительно.

Таким образом, в общем случае активные угли обладают тридисперсной структурой. Для многих образцов углей объем переходных пор крайне мал ($<0{,}05$ см³/г) и практически они являются бидисперсными системами, содержащими две разновидности пор — микро- и макропоры. С другой стороны, при активировании, приближающемся к предельному, микропоры угля развиваются до размеров переходных пор одновременно с увеличением размера и объема макропор. Мывновь получаем бидисперсный уголь с достаточно развитыми объемами только переходных и макропор и при пренебрежимо малом объеме микропор. Как показал Киселев, для таких адсорбентов наблюдается совпадение удельной поверхности скелета

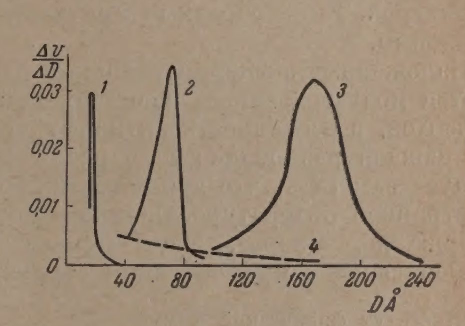
пор s с удельной поверхностью адсорбционной пленки s' для точки начала гистерезиса. Естественно, что этот критерий исключает из учета поверхность микропор, если они представлены в угле, целиком заполняющихся в чисто адсорбционном процессе до начала капиллярной конденсации.

Структура силикагелей детально изучалась в нашей лаборатории Киселевым. Ряд образцов был специально приготовлен для исследования Неймарком. Измерения по методу вдавливания ртути выполнялись в содружестве с Камакиным.

Особенностью силикагелей, связанной с условиями получения и формирования структуры, является практическое отсутствие пор с размерами, относящимися к разновидности макропор. Так, для наиболее крупнопористого из числа изученных силикагеля E объем пор с радиусами, большими чем 1000 Å, оцененный по вдавливанию ртути, составляет менее 0,05 см³/г. Для более мелкопористых образцов этот объем значительно меньше.



Фиг. 7. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам для силикагеля E по электронно-микроскопическим данным



Фиг. 8. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для силикагелей: *1* — силикагеля A; *2* — силикагеля K; *3* — силикагеля E и *4* — силикагеля B

Силикагели обладают либо однопористой структурой, принадлежа, таким образом, к адсорбентам монодисперсного типа, либо имеют смешанную пористость, размытую в большом интервале эффективных радиусов. Структура относительно крупнопористых силикагелей доступна для непосредственных наблюдений под электронным микроскопом и может быть исследована при применении методов вдавливания ртути и капиллярной конденсации паров.

Электрономикрофотография (фиг. 6), полученная Радушкевичем и Лукьяновичем, дает представление о структуре однородно крупнопористого силикагеля E, где поры могут быть классифицированы по размерам, и в результате статистической обработки многих фотографий получена дифференциальная кривая распределения объемов пор по радиусам. Эта, характеризующаяся максимумом, кривая изображена на фиг. 7. Максимум кривой лежит в области эффективных радиусов около 100 Å, что находится в удовлетворительном соответствии с результатами вычислений по теории капиллярной конденсации.

Сорбционные измерения дают возможность более полного описания дифференциальных кривых распределения объемов пор по эффективным радиусам. На фиг. 8 изображены структурные характеристики ряда силикагелей. Кривые распределения вычислены по теории капиллярной конденсации по десорбционным ветвям изотерм сорбции парообразных веществ. На оси абсцисс графика отложены эффективные диаметры пор в Å.

Образцы силикагелей *1* — *3* принадлежат к типу однородно пористых.

Кривая *1* относится к наиболее мелкопористому силикагелю *A*; в нем в преобладающем количестве представлены поры с эффективным радиусом 15 Å, относящиеся к классу микропор. Для силикагеля *K* (кривая *2*) максимуму кривой распределения отвечают поры с эффективным радиусом ∼40 Å. Такие поры близки по размерам к разновидности переходных пор. И, наконец, для наиболее крупнопористого силикагеля *E* (кривая *3*) наиболее часто встречающиеся поры имеют эффективный радиус, близкий к 90 Å, лежащий в области размеров собственно переходных пор. Прерывистая кривая *4* дает представление о структуре силикагеля *B* со смешанной пористостью.

Таким образом, в силикагелях могут быть представлены поры с размерами, относящимися к классам микро- и переходных пор. Образцов с ярко выраженной бидисперсной структурой мы не имели. Естественно, что в принципе не исключена возможность получения силикагелей с такой структурой. Такие образцы встречались среди пористых стекол, изученных Ждановым.

Изложенные экспериментальные данные о структуре адсорбентов являются подтверждением развитых нами представлений о типах пор адсорбентов, в особенности активных углей, методов определения объемов пор каждой разновидности и распределения по эффективным радиусам. Следует заметить, что термины микропоры и макропоры встречаются и в иностранной литературе. Однако там они имеют иное и часто произвольное содержание. Скорее, эти термины выражают качественные образы, применяющиеся при описании структуры адсорбентов.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
13. IV. 1952

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

В. Т. БЫКОВ

ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

СООБЩЕНИЕ 2. СОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ И СТРУКТУРА СОРБЕНТОВ

В течение ряда лет нами изучались природные сорбенты (отбеливающие земли) со стороны их конкретного применения в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки нефтепродуктов, а также для очистки продуктов полукоксования углей, регенерации отработанных нефтяных масел и рафинирования соевого масла и жиров морских зверей и рыб. Эти исследования показали высокие отбеливающие свойства природных сорбентов ряда месторождений [1, 2, 3]. Однако современная техника предъявляет весьма разнообразные требования к качеству поглотительных средств и назрела необходимость изучения внутренней структуры природных сорбентов, их классификации по структурным типам и более глубокого познания их свойств с целью более рационального и полного использования в различных отраслях промышленности.

Природные сорбенты — это высокодисперсные тела с большой внутренней поверхностью («удельная поверхность»), доступной для паров и жидкостей, достигающей величины сотен квадратных метров на грамм природного сорбента. Условия образования и причины, приводящие к получению высокодисперсных тел в природе, еще мало изучены и требуют систематического исследования свойств этих тел. Изучение природных сорбентов позволяет выявить наиболее активные сорбенты. Известно, что некоторые природные сорбенты по адсорбционным качествам не уступают искусственным сорбентам (4).

Исследование природных сорбентов представляет более трудную задачу, чем исследование искусственных сорбентов определенной природы, например углей, силикагелей или алюмогелей. Природные сорбенты большей частью являются сложными полиминеральными телами с разнообразной структурой частиц и природой поверхности. Структура природного сорбента играет весьма важную роль в сорбционном процессе. Внутренняя структура сорбента оказывает существенное влияние на скорость сорбции, определяет форму изотермы и величины адсорбции для молекул различной природы и строения [5, 6]. Геометрическая структура адсорбента, величина пор и характер их распределения по размерам, неоднородность поверхности в энергетическом отношении весьма резко сказываются на величинах адсорбционного потенциала. В порах, радиусы которых соизмеримы с протяженностью поля адсорбента, происходит наложение полей противоположных стенок пор и увеличение адсорбционного потенциала. Таким образом, при изучении природных сорбентов необходимо выяснить строение скелета сорбента, стуктуру пор и распределение объема пор по размерам пор, а также природу поверхности раздела между твердой и жидкой или парообразной фазами.

Строение скелета сорбента выясняется электронно-микроскопическими исследованиями и рентгено-структурным анализом. Электронно-микроско-

пическое исследование природных сорбентов позволяет сделать некоторые заключения о степени раздробленности природного продукта, форме частиц, его образующих, наблюдать минералы, слагающие природный сорбент (кристаллы каолинита, галлуазита, монтмориллонита и др.). Электронно-микроскопические наблюдения помогают определению минералогического состава природного сорбента. Рентгенографические исследования адсорбентов определенной природы позволяют делать общие выводы о наличии определенной кристаллической модификации в твердом скелете адсорбента и параметрах кристаллов, а также о средней степени дисперсности частиц скелета. Для природных сорбентов полиминерального состава картина осложняется и рентгеноструктурный анализ поликомпонентной смеси является весьма сложной задачей. Исследования скелетов природных сорбентов нами производились главным образом путем электронно-микроскопического изучения и послужили предметом изложения в одной из предыдущих статей [15].

Для исследования структуры пор и распределения объема пор по размерам в типичных природных сорбентах дальневосточных месторождений нами были применены более тонкие современные адсорбционные методы исследования. Применение адсорбционных методов позволило глубже познать природу молекулярных процессов, происходящих в порах природного сорбента, и получить представление о структуре этого сорбента.

Комплекс испытаний, необходимых для выявления структурного типа сорбента, характера распределения объема пор по их размерам, величины удельной поверхности скелета сорбента и поверхности адсорбционной пленки, был назван Киселевым адсорбционно-структурным методом исследования высокодисперсных тел [7, 4]. Исследование структуры природного сорбента и распределения пор по размерам возможно путем применения для адсорбционных опытов молекул различной величины и строения, которые, проникая в большей или меньшей степени в поры сорбента, адсорбируются на внутренней поверхности сорбента. Развитие таких адсорбционных методов исследования структуры в приложении к природным сорбентам возможно в следующих направлениях: а) исследования адсорбции газов и паров; б) исследования адсорбции из растворов; в) исследования теплот адсорбции паров и теплот смачивания сорбентов. Кроме того, для исследования макропористости могут быть применены различные методы продавливания жидкости в эти поры, а также электронно-микроскопические наблюдения формы и размеров частиц высокодиспергированного вещества и видимых грубых пор.

При исследовании адсорбции газов и паров малые молекулы газа проникают в тончайшие поры адсорбента; по количеству адсорбированного газа можно судить о внутренней поверхности адсорбента. Исследуя адсорбцию ряда газов и паров с увеличивающимися размерами молекул, можно получить представление об уменьшении доступной внутренней поверхности адсорбента. Однако при адсорбции газов имеет место неполное покрытие поверхности адсорбента при предельной адсорбции, так как происходит заполнение только активных участков поверхности, поэтому более перспективно исследование пористых тел методом сорбции парообразных веществ [8]. Результаты исследования этим методом структуры и свойств природных сорбентов описываются в настоящей статье.

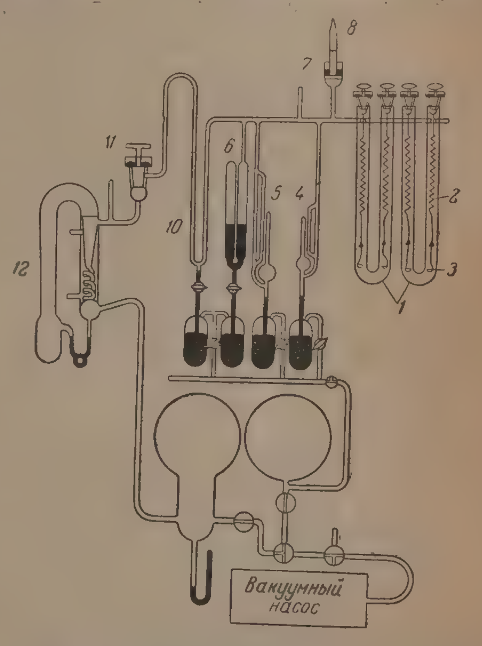
Методы исследования адсорбции растворенных веществ также позволяют получить представление об уменьшении доступной поверхности адсорбента при применении для адсорбции ряда молекул увеличивающегося размера. Этот метод «молекулярных щупов» в дополнение к методу сорбции паров позволяет получить структурную характеристику адсорбента. Метод адсорбции из растворов более ограничен в своем применении, чем метод сорбции паров, так как при адсорбции из растворов имеет место ряд осложнений адсорбционного процесса, вызванных конкуренцией между

молекулами растворенного вещества и растворителя за обладание поверхностью адсорбента. Методы исследования теплот адсорбции паров и теплот смачивания нами не применялись.

Методика исследования структуры природных сорбентов

Для исследования собрционных свойств природных сорбентов методом сорбции паров нами была смонтирована в лаборатории сорбционных процессов Института физической химии Академии Наук СССР вакуумная установка с кварцевыми весами по типу прибора конструкции Чмутова с некоторыми видоизменениями [9]. Схема вакуумной установки изображена на фиг. 1.

Вакуумная установка имеет четыре сорбционных трубки *1*, в которых подвешены калиброванные кварцевые спирали *2*. Эти спирали подвешены к крючкам стеклянных пришлифованных пробок, которые помещаются в трубке без смазки, но имеют ртутные уплотнения. Чашечки *3* с навесками природного сорбента подвешиваются на стеклянных нитях с крючками к кварцевым спиралям. Гребенка с сорбционными трубками далее соединяется с двумя ртутными манометрами Мак-Леода *4* и *5*, охватывающими область измерения вакуума от $8{,}67 \cdot 10^{-6}$ до $7{,}44 \cdot 10^{-1}$ мм, и ртутным U-образным манометром *6*, позволяющим при помощи катетометра с отсчетным микроскопом измерять упругость пара до его насыщения, и вентилем Бауэра для впуска адсорбируемого пара *7* с дозировочной пробиркой *8*. Прибор после U-образного предохранителя *10* через кран *11* соединяется с ртутным диффузионным трехступенчатым насосом Лангмюира *12* и системой форвакуума.



Фиг. 1. Схема вакуумвой сорбционной установки

Методика измерения изотерм сорбции пара на природных сорбентах сводится к следующему: во взвешанные чашечки берутся навески 70—100 мг воздушно-сухих или просушенных природных сорбентов. В большинстве случаев природные сорбенты были измельчены до прохождения через сито 6400 отв/см². Чашечки с навесками природных сорбентов с контрольным стандартным адсорбентом подвешиваются в сорбционных трубках, и краны трубок уплотняются ртутными затворами. При помощи катетометра с окулярным микрометром производится фиксация начального положения указателей на стеклянных нитях по отношению к шкалам, повешенным в сорбционных трубках.

Под нижнюю часть сорбционных трубок подводится электрическая печь и производится откачка сначала форвакуумным насосом, а потом и ртутным диффузионным насосом *12* до глубокого вакуума при нагревании нижней части сорбционных трубок до 200°. Откачка при нагревании ведется до «прилипания» ртути в капилляре манометра Мак-Леода, т. е. до вакуума $1 \cdot 10^{-5}$. После этого перекрывается кран *11* и выключается нагрев электропечи; при остывании печь удаляется и производится фиксация положения указателей на стеклянных нитях по отношению к неподвижным шкалам.

Убыль в весе сорбентов показывает потерю влаги и газов. Расчет в дальнейшем ведется на сухую массу сорбента. Снизу к сорбционным трубкам подводится водяной термостат, устанавливается температура, равная 20° (в наших опытах эта температура была принята стандартной), и начинается измерение изотермы сорбции пара. Для этого коротким соприкосновением пористой пластинки дозировочной пробирки *8* (с обезгаженной жидкостью — бензолом, метиловым спиртом и др.) с пористой пластинкой воронки *7* вводится небольшая доза пара в систему аппарата. При небольшом подъеме дозировочной пластинки *8* слой ртути разобщает пористые пластинки и препятствует диффузии пара в вакуумную систему.

После установления равновесия, о чем судят по прекращению смещения указателей кварцевых весов и постоянству давления пара, производят отсчеты смещения указателей на нитях кварцевых весов по отношению к неподвижным шкалам. В наших опытах эти смещения отсчитывались по окулярному микрометру с ценой деления 0,01 мм. Отсчеты равновесных давлений пара измеряются манометрами Мак-Леода *4* и *5* и ртутным манометром *6* — с отсчетом при помощи катетометра. После этого вводится новая порция пара, выжидается установление сорбционного равновесия, производятся измерения и таким образом цикл измерений повторяется до достижения полного насыщения парами в системе. В целях предохранения действия паров на смазку крана *11* нижняя часть U-образного предохранителя *10* заполняется ртутью.

Десорбционная часть изотермы получается при измерении равновесных давлений и убыли веса сорбентов в чашечках при последовательном снижении давлений пара путем отвода части его в форвакуумную систему при легком повороте крана *11*. Установление равновесия при десорбции идет крайне медленно и иногда требуется несколько суток для получения одной точки изотермы. Обычно измерения изотермы сорбции и десорбции с данной навеской сорбента проводились в 2—3 раза от глубокого вакуума до предельного насыщения и обратно. Кроме того, контрольные измерения проводились при параллельном сравнении со стандартными образцами. В целях получения большой точности при работе вся установка термостатировалась (воздушное термостатирование), а нижняя часть сорбционных трубок была помещена в жидкостный (водяной) термостат.

Вначале нами были предприняты опыты сорбции паров метилового спирта, но большинство природных сорбентов показало набухание скелета сорбента и наличие хемосорбционного процесса [7], поэтому от опытов с метиловым спиртом мы отказались и перешли на измерение сорбции паров бензола. Работа сорбционной установки была проверена по опытам с эталонным сорбентом АГ (II), для которого была надежно получена изотерма сорбции пара бензола в лаборатории Дубинина.

В процессе работы систематически проводилась проверка и калибрирование спиралей.

Экспериментальные данные по сорбции и десорбции паров бензола природными сорбентами

Для исследования сорбционных свойств природных сорбентов и их структуры методом сорбции паров нами были взяты пробы важнейших месторождений. Из каждого месторождения бралось 2—3 и более проб. Мы стремились брать пробы тех разрезов, которые находятся в эксплуатации или пригодны для эксплуатации. В каждом месторождении можно наблюдать продукты различной степени выветривания исходного туфового материала и, конечно, их сорбционные свойства будут различны. Поэтому естественно было взять такие пробы, которые представляли бы продукт эксплуатации, т. е. тот продукт, который добывается и вывозится с месторождения.

Нами были измерены изотермы сорбции и десорбции паров бензола на пробах пепловых липаритовых туфов и продуктах их выветривания.

Образование отложений этих пепловых туфов относится к неогену и они слагают так называемую суйфунскую свиту [10]. В нашей работе они представлены пробами № 17, 18, 19 и 135 (пепловые туфы) и разложенные пепловые туфы — пробами № 20, 124, 127 и 130.

Многие из изученных природных сорбентов являются продуктами выветривания (разложенные туфы) агломератовых туфов древнечетвертичных вулканов [11, 12]. Нами исследованы пробы разложенных агломератовых туфов (пробы № 91, 92, 93, 86, 87, 88, 95 и 96). Кроме того, были исследованы диатомиты (пробы № 81, 82, 99, 101 и 142). Для сравнения свойств основной группы изученных природных сорбентов с важнейшими природными сорбентами европейской части СССР, применяемыми в промышленности, нами измерены изотермы сорбции и десорбции паров бензола для гумбрина, нальчикинов, зикеевской земли и др.

Изотермы сорбции и десорбции паров бензола снимались при 20°. Результаты адсорбционных измерений представлены в таблице. В этой таблице показаны объемы сорбированного бензола в кубических сантиметрах на грамм сорбента при различных степенях насыщения и значения удельной поверхности скелета и адсорбционной пленки. Определение удель-

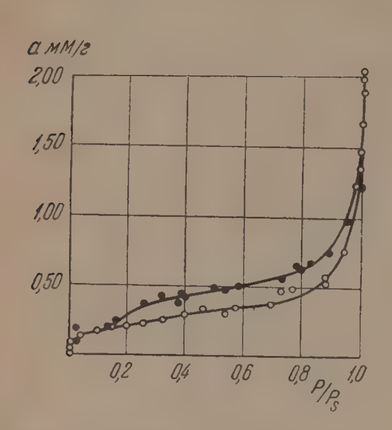
Таблица 1

Сорбция паров бензола природными сорбентами

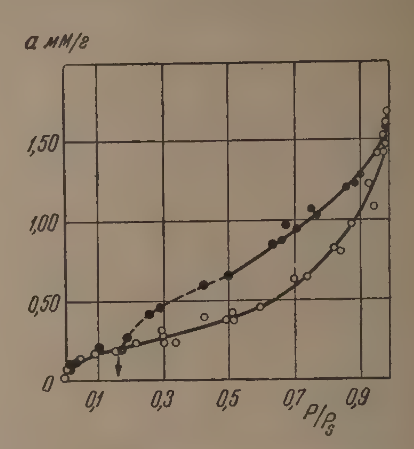
Наименование проб и образцов	№ проб	Точка начала гистерезиса	Объем сорбированного бензола в см³/г·10³					Удельная поверхность	
			в точке начала гистерезиса	при p/p_s 0,25	при p/p_s 0,50	при p/p_s 0,95	при полном насыщении	скелета S в м/г	адсорбц. пленки S' в м/г
Туф пепловый	17	0,15	13	18	32	81	141	26	19
»	18	0,15	18	27	37	80	136	40	27
»	135	0,20	18	22	41	100	147	34	29
Туф разложенный	20	0,15	14	27	46	90	102	(27)	39
»	124	0,17	18	34	58	119	143	40	(49)
»	130	0,16	17	35	58	123	147	38	(35)
Агломератовые туфы:	84	0,50	9	8	9	55	88	14	8
свежие	170	0,34	11	10	14	26	29	12	—
»	122	0,18	38	48	95	202	295	77	77
разложенные	173	0,30	44	39	65	155	290	76	—
»	123	0,15	14	20	39	169	309	(32)	48
»	96	0,16	25	36	54	121	220	46	40
»	95	0,15	31	55	75	131	162	57	49
»	91	0,18	40	51	82	124	139	76	51
»	92	0,15	16	32	51	88	222	42	—
»	93	—	—	31	61	178	248	82	—
»	86	0,14	41	76	118	208	212	85	83
»	87	0,18	25	38	59	214	369	40	53
»	88	0,20	99	112	169	700	844	195	132
»	94	0,20	76	87	167	688	866	154	150
Диатомиты	81	(0,32)	(19)	18	31	82	323	26	14
»	82	(0,33)	(24)	—	—	—	373	33	18
»	99	0,18	17	21	31	82	125	33	8
»	101	0,14	18	30	42	86	179	34	29
»	142	0,23	18	19	27	104	176	29	16
Промышленные отбеливающие земли:									
Опока зикеевская	30	0,175	46	55	105	309	446	88	(96)
Гумбрин активированный	71	0,175	36	56	102	206	223	68	72
Нальчикин «В»	74	0,18	32	35	54	430	503	53	(69)
Нальчикин «С»	73	0,17	54	66	97	182	208	87	52
Гиляби	75	0,27	53	50	93	130	149	83	34

поверхности скелета сорбента производилось по методу Брунауера, Эммета и Теллера [13], а поверхности адсорбционной пленки — по методу Киселева [14].

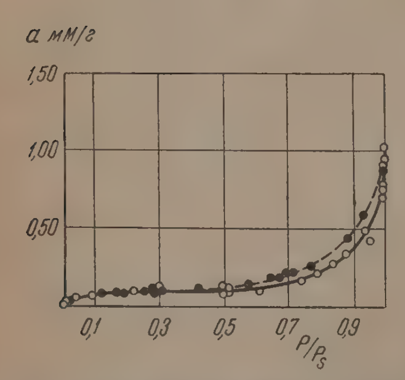
Все изотермы сорбции паров бензола природными сорбентами имеют S-образный вид. На фиг. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9 представлены некоторые из



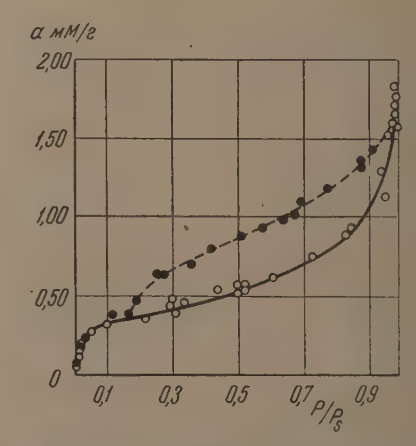
Фиг. 2. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола пепловым туфом (проба № 18)



Фиг. 3. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола разложенным пепловым туфом (проба № 130)



Фиг. 4. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола агломератовым туфом (свежий, проба № 84)

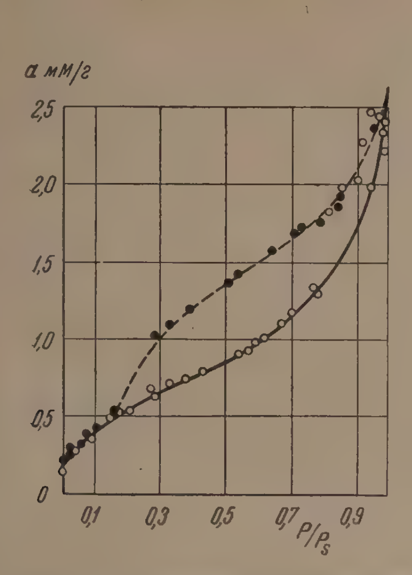


Фиг. 5. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола агломератовым разложенным туфом (проба № 95)

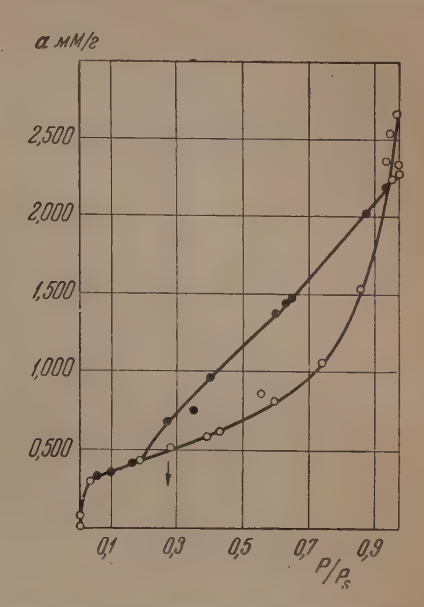
измеренных изотерм. На оси ординат отложены величины сорбции (кружочки) и десорбции (черные точки) паров бензола в миллимолях на грамм природного сорбента, на абсциссе отложены равновесные относительные давления. Анализ изотерм сорбции паров бензола показывает сравнительно небольшую величину адсорбции для пепловых липаритовых туфов (пробы № 17, 18, 19); она возрастает для средних степеней насыщения у разложенных пепловых туфов (пробы № 20, 124 и 130), что можно видеть из таблицы и фиг. 3 и 4. Величина удельной поверхности пепловых туфов примерно 25—35 м²/г и у разложенных пепловых туфов 30—40 м²/г.

Гораздо более высокими сорбционными свойствами обладают разложенные агломератовые туфы. Исходные агломератовые туфы вулканов в свежем невыветрившемся состоянии (пробы № 84 и 171) показывают небольшую величину сорбции, примерно при предельном насыщении соответственно

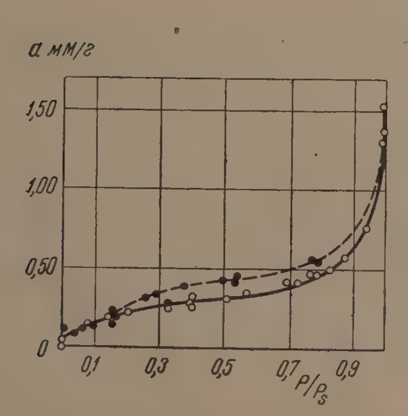
0,088—0,062 см³/г, и малую величину удельной поверхности, 14—12 м²/г. Продукты выветривания агломератовых туфов (разложенные туфы) имеют высокие адсорбционные свойства, величины адсорбции при малых и средних степенях насыщения увеличены, а предельно сорбируемое количество



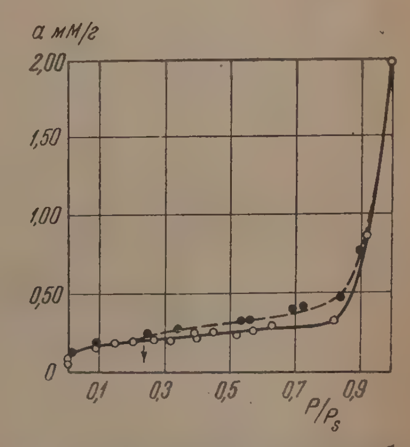
Фиг. 6. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола агломератовым разложенным туфом (проба № 86)



Фиг. 7. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола активированным гумбрином (проба № 71)



Фиг. 8. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола диатомитом (проба № 101)



Фиг. 9. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола диатомитом (проба № 142)

бензола возрастает в 2—3 раза. Удельные поверхности для разложенных туфов увеличиваются в 5—6 раз, достигая величины примерно 70—90 м²/г. Отдельные включения глинистых минералов, образовавшихся при выветривании агломератовых туфов, обладают весьма высокими сорбционными свойствами. Так, например, образец 88 (магниевый монтмориллонит из включений в агломератовом туфе) дает предельно сорбируемый объем бензола, равный 0,844 см³/г, и удельную поверхность, равную 195 м²/г, т. е. по своим сорбционным свойствам приближается и превосходит неко-

торые искусственные адсорбенты. Такие же высокие качества показывает монтмориллонит из другого района (проба № 94).

Ряд образцов диатомитов (пробы № 99, 101 и 142) по своим сорбционным свойствам близки к липаритовым пепловым туфам и продуктам их выветривания. Однако диатомиты одного из месторождений (пробы № 81 и 82) характеризуются большей величиной сорбции за счет капиллярной конденсации при высоких степенях насыщения, что говорит о наличии у них относительно крупной пористости. Таким образом, эти последние диатомиты должны быть пригодны для очистки тяжелых нефтепродуктов, в которых необходимо удалять примеси с большими размерами молекул.

Активные природные сорбенты, важнейшие отбеливающие земли СССР, взятые нами для сравнения, характеризуются крутым подъемом изотермы и величиной адсорбции в точке начала гистерезиса, примерно в 0,4—0,6 мМ/г, или 0,030—0,050 см³/г, и значительной долей сорбции за счет капиллярной конденсации, приводящей при насыщении парами бензола к поглощению 0,20—0,50 см³/г. Все высокоактивные природные сорбенты характеризуются размытым распределением объема пор по их размерам и значительной долей крупных пор.

При сравнении изотерм сорбции и десорбции исследуемых природных сорбентов с изотермами важнейших природных сорбентов СССР можно наблюдать, что изотермы ряда агломератовых разложенных туфов весьма похожи и близки к изотермам гумбрина, гиляби и зикеевской опоки. Так, изотермы разложенных туфов (пробы № 86 и 87) близки к изотерме активированного гумбрина (проба № 71); изотермы разложенных туфов (пробы № 91 и 92, 93) занимают среднее положение между изотермами нальчикина «С» и гиляби; изотерма разложенного туфа (№ 123) близка к изотерме для зикеевской земли. Это сходство изотерм отображает сходство структур этих природных сорбентов и позволяет констатировать, что среди изученных сорбентов имеются структурные аналоги гумбрина и зикеевской земли.

Наши исследования показывают во многих случаях высокие сорбционные качества и высокую отбеливающую способность агломератовых туфов по нефтяным и растительным маслам.

ВЫВОДЫ

1. Измерены изотермы сорбции и десорбции паров бензола природными сорбентами ряда месторождений и для сравнения важнейших промышленных природных сорбентов европейской части СССР.

2. Показаны высокие сорбционные свойства исследованных природных сорбентов и близость свойств и структуры некоторых из них к структуре гумбрина, нальчикинов и зикеевской земли.

Лаборатория сорбционных процессов
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
5. XI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Быков и В. И. Алексеева, Вестник Дальневосточного филиала АН СССР, № 33 (1), 107 (1939).
2. В. Т. Быков и В. И. Алексеева, Вестник Дальневосточного филиала АН СССР, № 33 (1), 116 (1939).
3. В. Т. Быков. Труды Дальневосточной Базы АН СССР, Серия химическая, вып. 1, 59 (1947).
4. А. В. Киселев, Вестник МГУ **11**, 111 (1949).
5. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.

6. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров. 1, Изд. ин. лит., М., 1948.
7. А. В. Киселев, Диссертация, МГУ, 1950.
8. М. М. Дубинин, Проблемы кинетики и катализа 5, 123 (1948).
9. М. Дубинин и К. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, Изд. ВХА, М., 1939.
10. Е. Ф. Малеев, Вестник Дальневосточного филиала АН СССР 28, (1), 37 (1938).
11. Е. Ф. Малеев, Советская геология, № 12, 45 (1945).
12. Е. Ф. Малеев, Труды лаборатории вулканологии АН СССР 6, 23 (1949).
13. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
14. А. В. Киселев и Н. А. Микос, ЖФХ 22, 1043 (1948).
15. В. Т. Быков, В. М. Лукьянович и Л. В. Радушкевич, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 406 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Н. И. ШУЙКИН и И. И. ЛЕВИЦКИЙ

О РОЛИ ИНЕРТНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА

В течение последнего десятилетия опубликовано много работ, посвященных изучению каталитической дегидрогенизации этилбензола в стирол. Разбавление этилбензола при его каталитической дегидрогенизации инертными газами (CO_2, N_2, пары H_2O) является широко известным методом [1, 2] увеличения содержания стирола в катализатах. Такое благоприятное влияние инертных газов на выходы стирола находит свое объяснение [1, 3, 4] в том, что скорость побочных реакций полимеризации и крекинга стирола по мере разбавления его паров снижается и, следовательно, увеличивается содержание стирола в катализатах.

Метод кинетического определения относительных коэффициентов адсорбции применялся в одной из цитированных работ [4] для исследования влияния углекислоты на дегидрогенизацию этилбензола. Оказалось, что содержание стирола в катализатах увеличивается с 33 до 56,3% по мере разбавления углекислотой от 0 до 88%. Автор все же приходит к заключению, что адсорбционный коэффициент углекислоты равен нулю и глубина дегидрогенизации этилбензола остается постоянной и не зависит от разбавления его углекислотой. Увеличение выходов стирола автор объясняет уменьшением глубины полимеризации, однако он не приводит цифровых данных, которые подтвердили бы эти выводы.

Марукян [5] и Толстопятова [6] установили, что глубина дегидрогенизации этилбензола увеличивается по мере разбавления его ксилолами, толуолом и бензолом и уменьшается при разбавлении стиролом. Такое поведение этилбензола в смесях его с углеводородами объясняется авторами тем, что адсорбционные коэффициенты ксилолов, толуола и бензола значительно меньше, а стирола — больше, нежели адсорбционный коэффициент этилбензола. Более того, указанные результаты привели к выводу «обобщенного кинетического уравнения для каталитических мономолекулярных реакций на однородных поверхностях в проточной системе с учетом вытеснения посторонними веществами» [6]. Таким образом, в цитированных работах роль инертных газов и инертных углеводородов объясняется исключительно кинетическими факторами.

Однако роль инертных разбавителей могла быть совершенно иной, если реакция дегидрогенизации этилбензола в исследовавшихся условиях успевала достигнуть состояния термодинамического равновесия или близко подойти к нему:

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \rightleftarrows CH-C_6H_5=CH_2+H_2.$$

Эта реакция протекает с увеличением объема и, следовательно, инертные разбавители, точно так же как и вакуум, снижая парциальные давления компонентов равновесной смеси, должны смещать положение равновесия в сторону стирола.

Митчелл [7] уже высказал аналогичное мнение о роли водяного пара при дегидрогенизации этилбензола, не обосновывая его какими-либо экспериментальными или расчетными данными.

Настоящая работа имела своей целью выяснить, насколько близко достигает дегидрогенизация этилбензола состояния термодинамического равновесия при проведении ее над катализатором обычной активности и не смещают ли инертные разбавители положение равновесия в сторону стирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследований

Аппаратура. В качестве реактора служила кварцевая трубка с внутренним диаметром 20 мм, которая была помещена в электропечь длиной 90 см. Эта печь имела плато постоянной температуры 40 см. Регулирование электронагрева печи осуществлялось при помощи терморегулятора и ртутного реле с достаточной точностью; колебания температуры не выходили из пределов ±1°. Измерение температуры проводилось методом компенсации посредством хромельалюмелевой термопары, которая была тщательно отградуирована. Термопара была введена в фарфоровом чехле в середину слоя катализатора. Реакционная трубка у входа в печь соединялась через тройник с автоматической бюреткой для подачи этилбензола и с двумя вводами — для термопары и для подачи газа. На выходе из печи к реакционной трубке был присоединен приемник, охлаждавшийся льдом.

Катализатор, содержавший окись ванадия, мало отличался по устойчивости и активности от описанного Марукян [8] медно-хромового катализатора. Все описанные здесь опыты проведены над одним образцом катализатора объемом 50 мл.

Анализ. Содержание стирола в катализатах определялось бромометрическим титрованием по Розенмунду [9]. Анализ катализатов проводился сейчас же после окончания опыта, так как хранение катализата приводит к заметному изменению содержания в нем стирола.

Проведение опытов. После каждого опыта катализатор регенерировался током воздуха в течение $1^1/_2$ час. при 575—600°. Такой метод позволил сохранять начальную активность катализатора в продолжение всей нашей работы. После регенерации реакционная трубка продувалась током азота или углекислоты; вслед за тем в нее вводился с нужной скоростью тот газ (азот или водород), в присутствии которого проводился очередной опыт дегидрогенизации этилбензола. Дозировка разбавителя осуществлялась при помощи реометра. Все опыты проведены при 575°. До опыта температура устанавливалась выше (до 10°) нужной, с тем, чтобы при дегидрогенизации установилась температура 574—576°. Затем подавалось 4—8 мл этилбензола с той скоростью, которая требовалась для опыта. Опыт начинался при установившемся режиме. Для более точного определения выходов катализата кран приемника был открыт и катализат вытекал в колбы по мере его конденсации. Начало опыта сопровождалось сменой колб при приемнике. В течение опыта пропускалось 8—15 мл этилбензола или смеси его с толуолом.

Исходные продукты. Этилбензол, после предварительного кипячения над натрием, кипел в пределах 135,9—136,1° и имел n_D^{20} 1,4966 и d_4^{20} 0,8664. Толуол перегонялся над натрием при 110,5—111,0° и имел n_D^{20} 1,4960 и d_4^{20} 0,8662. Азот, применявшийся для разбавления этилбензола, поступал из баллона и последовательно проходил через нагревавшуюся до красного каления кварцевую трубку со свежевосстановленной металлической медью, трубку с хлористым кальцием, реометр и поступал в катализационную трубку. Водород, поступавший из баллона, до ввода в реактор проходил через трубку с платинированным углем, трубку с хлористым кальцием и реометр.

Дегидрогенизация этилбензола без разбавления

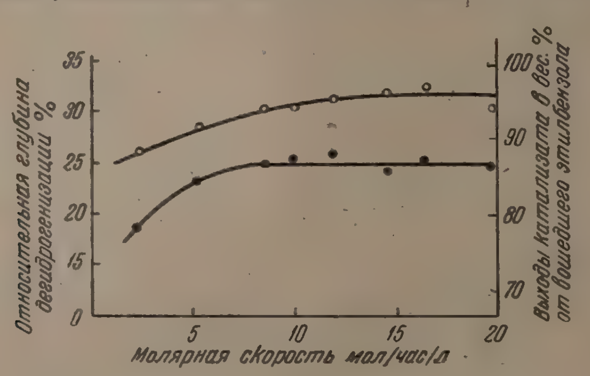
Дегидрогенизация этилбензола без разбавления проводилась при различных молярных скоростях. Эти скорости выражены в молях вещества, прошедших за 1 час над 1 л катализатора; соответственно объемные скорости выражались в л/час на 1 л катализатора. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Дегидрогенизация этилбензола без разбавления

№ опыта	Объемная скорость	Молярная скорость	Выходы катализата в %, считая на пропущенный этилбензол	Содержание стирола в катализатах в вес. %
1	2	3	4	5
2	0,30	2,4	88	18,6
3	0,63	5,2	91	23,1
4	1,04	8,6	94	24,8
5	1,20	9,9	94	25,4
7	1,47	12,1	95	26,3
34	1,77	14,6	96	24,3
6	1,91	16,0	97	25,4
35	2,40	19,8	94	24,7

Увеличение молярной скорости этилбензола от 2,4 до 8,6 сопровождается ростом содержания стирола в катализатах от 18,6 до 24,8%. Можно предположить, что с уменьшением времени контакта уменьшается и полимеризация возникающего стирола. Такое объяснение подтверждается соответствующим увеличением выходов катализата от 88 до 94%.



Фиг. 1. Дегидрогенизация этилбензола без разбавления: ● — относительная глубина дегидрогенизации; ○ — выходы катализата

Дальнейшее увеличение молярной скорости от 8,6 до 19,8 уже не отражается ни на выходах катализата, ни на содержании в нем стирола. Такое постоянство относительной глубины дегидрогенизации этилбензола и независимость ее от времени контакта могут быть обусловлены тем, что реакция успевает достигнуть термодинамического равновесия. Независимость выходов катализатов и относительных глубин дегидрогенизации (которые приняты равными содержанию стирола в катализатах) от молярных скоростей иллюстрируется графиком (фиг. 1).

Постоянная глубина дегидрогенизации этилбензола при различных молярных скоростях уже наблюдалась другими исследователями. Мару-

кян [8] исследовала дегидрогенизацию этилбензола при 600° и при разбавлении паров этилбензола углекислотой в отношении 1 : 2; изменение суммарных молярных скоростей от 8,2 до 22,4 приводило к приблизительно постоянным выходам стирола. Можно ожидать, что побочные реакции не могли оказать существенного влияния на постоянство глубины дегидрогенизации этилбензола. Пиролиз этилбензола и стирола и полимеризация последнего исследовались в условиях проточной системы Марукян и Толстопятовой [10]; ими установлено, что изменение времени контакта не вызывает значительных изменений глубины указанных реакций. Так, например, при 575° и времени контакта 155 сек. глубина разложения стирола оказалась равной 5,9 % и, соответственно, при 77 сек.—3,0% и при 31 сек.—3,0%.

Совершенно очевидно, что истинная глубина дегидрогенизации этилбензола была несколько больше полученных нами величин. Температура наших опытов была достаточно высокой для того, чтобы имели место побочные реакции крекинга и полимеризации. Равновесная глубина дегидрогенизации этилбензола, вычисленная нами из функций свободной энергии и теплосодержания, оказалась равной при 575° 34% и превышает опытные величины приблизительно на 9%. Следует отметить, что эта разность несколько больше величин потерь (см. графу 4 табл. 1), которые обусловлены главным образом полимеризацией стирола.

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его паров водородом, азотом и толуолом проводилась при молярных скоростях 8,6—19,6. Было интересно сопоставить результаты опытов дегидрогенизации этилтензола при разбавлении его паров с данными термодинамических расчебов, основанных на наших экспериментальных результатах, а не на величине, полученной из спектральных определений. Совпадение вычисленных и найденных данных явилось бы решающим доводом за наличие термодинамического равновесия. Для расчета константы равновесия реакции мы приняли за относительную равновесную глубину дегидрогенизации этилбензола без разбавления величину в 25,0%. Эта величина является средней для опытов 4—7, 34 и 35 (табл. 1).

Для термодинамических расчетов всех опытов этой работы мы воспользовались известным уравнением [11] (сравн. с [12]), которое для реакции

$$bB + cC = rR + sS$$

имеет форму

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{n_B + n_C + n_R + n_S + n_{\text{ин.}}}\right)^{(r+s)-(b+c)}. \quad (1)$$

Здесь

$$K_p = \frac{P_R^r P_S^s}{P_B^b P_C^c},$$

где $P_{R,S\ldots i}$ — парциальное давление i-го реагирующего компонента; $n_{R,S\ldots i}$ — число молей i-го компонента в равновесной смеси; $n_{\text{ин.}}$ — число молей инертного разбавителя, присутствующего в равновесной смеси; $K_n = \frac{n_R^r n_S^s}{n_B^b n_C^c}$ и P — внешнее давление.

Для реакции $\underset{1}{C_6H_5 - CH_2 - CH_3} = \underset{2}{C_6H_5 - CH = CH_2} + \underset{3}{H_2}$ при проведении ее

под атмосферным давлением без разбавления и при дегидрогенизации 1 мол. этилбензола с образованием x-молей стирола отдельные члены уравнения (1) будут равны: $n_1 = 1 - x$;

$$n_2 = n_3 = x; \quad P = 1; \quad n_{\text{ин.}} = 0; \quad (r+s) - (b+c) = 2 - 1 = 1.$$

Подстановка этих величин в уравнение (1) дает:

$$K_P = \frac{n_2 n_3}{n_1 (n_1 + n_2 + n_3)} = \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} = \frac{x^2}{1-x^2}. \qquad (2)$$

Равновесная глубина дегидрогенизации этилбензола принята равной 25,0%, что соответствует $x = 0.25$. Подстановка этой величины в уравнение (2) приводит к $K_P = 0{,}0667$. Все дальнейшие термодинамические расчеты основываются на найденной изложенным путем величине K_P.

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его паров водородом

Добавки водорода к исходному этилбензолу должны смещать равновесие в сторону уменьшения дегидрогенизации и вызывать снижение содержания стирола в катализатах. Глубина превращения этилбензола в стирол будет определяться тогда степенью разбавления этилбензола водородом. Вычисленная на основании константы равновесия, определенной выше, глубина дегидрогенизации этилбензола должна совпадать с экспериментальными данными при двух условиях: 1) реакция действительно достигает равновесия и 2) глубина побочных реакций полимеризации и крекинга остается постоянной как при дегидрогенизации этилбензола без разбавления, так и при разбавлении его паров. В этой серии опытов мы ставили своей целью выяснить, как влияют добавки водорода на дегидрогенизацию этилбензола и совпадают ли вычисленные данные с результатами аналитического определения стирола.

При дегидрогенизации 1 мол. этилбензола с образованием x молей стирола и при разбавлении каждого моля этилбензола m молями водорода равновесная смесь состоит: $n_1 = 1 - x$; $n_2 = x$; $n_3 = x + m$. Подставляя эти выражения в левую часть уравнения (2), имеем:

$$K_P = \frac{n_2 n_3}{n_1 (n_1 + n_2 + n_3)} = \frac{x(x+m)}{(1-x)(1+x+m)}$$

и после простых преобразований:

$$(1 + K_P) x^2 + (m + K_P m) x - K_P (1 + m) = 0. \qquad (3)$$

По уравнению (3) рассчитаны все опыты этой серии. Степень разбавления этилбензола водородом m определялась делением молярной скорости водорода на молярную скорость этилбензола.

Результаты опытов дегидрогенизации этилбензола при разбавлении его водородом сведены в табл. 2. Данные граф 11 и 12 нанесены на график фиг. 2 (нижняя кривая). Содержание стирола в катализатах дегидрогенизации этилбензола уменьшается по мере разбавления от 23,2 до 10,2%. При всех исследованных соотношениях этилбензола и водорода вычисленные данные на 3,0—4,5% меньше экспериментальных; эти расхождения представлены последней графой табл. 2. Характер таких расхождений можно было предвидеть. Разбавление стирола водородом и уменьшение концентрации стирола в катализатах этой серии опытов по отношению к катализатам этилбензола без разбавления снижали глубину полимеризации стирола и увеличивали его выходы. Однако незначительные и близкие к постоянным величины расхождений свидетельствуют о достижении реакцией состояния равновесия.

Следует обратить внимание на высокие выходы катализатов в процентах от вошедшего* этилбензола, которые несколько больше соответствующих данных для опытов дегидрогенизации этилбензола без разбавле-

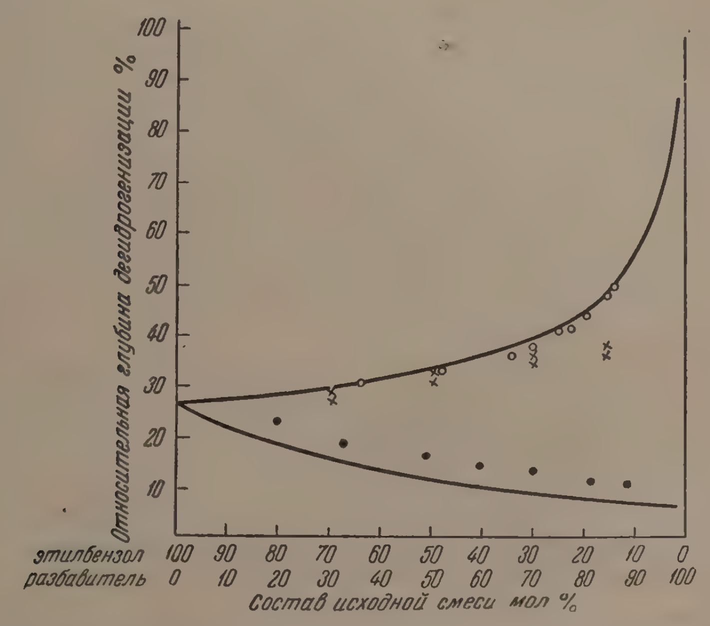
* Под вошедшим этилбензолом понимается количество его, пропущенное за опыт над катализатором.

Таблица 2

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его водородом

№ опыта	Объемная скорость этилбензола	Скорость водорода в л/час (НТД)	Молярная скорость			Молярный состав исходной смеси в %		Степень разбавления m	Выход катализата от вошедшего этилбензола в вес. %	Глубина дегидрогенизации в %		Расхождения
			этилбензола	водорода	общая	этилбензола	водорода			содержание стирола в катализате	вычислено по ур. (3)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
29	1,24	2,8	10,2	2,5	12,7	80,3	19,7	0,25	96	23,2	19,6	+3,6
30	1,21	5,5	10,0	4,9	14,9	67,2	32,8	0,49	97	18,7	14,7	+4,0
31	0,92	8,2	7,6	7,3	14,9	51,0	49,0	0,96	97	16,0	11,5	+4,5
32	0,60	8,2	4,9	7,3	12,2	40,0	60,0	1,5	96	14,6	9,8	+4,6
33	0,64	13,8	5,3	12,3	17,6	30,0	70,0	2,3	97	12,7	8,6	+4,1
28	0,32	13,8	2,7	12,3	15,0	17,8	82,2	4,6	93	11,5	7,5	+4,0
27	0,17	13,8	1,4	12,3	13,7	10,5	89,5	8,5	93	10,2	7,1	+3,1

ния (ср. графу 10 табл. 2 с графой 4 табл. 1). Такое сопоставление свидетельствует о снижении глубины побочных реакций в опытах с добавками водорода.



Фиг. 2. Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его водородом, азотом и толуолом: нижняя кривая — вычислено по уравнению (3) для водорода; верхняя кривая — вычислено по уравнению (4) для инертного разбавителя (○ — для азота; × — для толуола; ● — для водорода)

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его азотом

Далее было интересно проверить, не является ли разбавление азотом паров этилбензола аналогичным проведению реакции при пониженном давлении. Определенные степени разбавления этилбензола азотом, так

же как определенное пониженное давление, должны приводить к соответствующим выходам стирола, которые можно рассчитать по уравнению (1). Этими опытами мы хотели выяснить, имеет ли место совпадение вычисленных и экспериментальных данных; такое совпадение явилось бы новым доводом за достижение реакцией состояния равновесия.

При дегидрогенизации 1 моля этилбензола с образованием x молей стирола и при разбавлении каждого исходного моля этилбензола $n_{\text{ин.}}$ молями азота (или любого иного инертного разбавителя) смесь компонентов равновесия и инертного разбавителя состоит (см. выше): $n_1 = (1-x)$; $n_2 = n_3 = x$ и $n_{\text{ин.}}$. Подставляя эти выражения в уравнение (1) при условии, что $P = 1$, получаем:

$$K_P = \frac{n_2 n_3}{n_1 (n_1 + n_2 + n_3 + n_{\text{ин.}})} = \frac{x^2}{(1-x)(1+x+n_{\text{ин.}})} .$$

Ряд простых преобразований последнего равенства приводит к

$$(K_P + 1)\,x^2 + K_P n_{\text{ин.}} x - K_P (n_{\text{ин.}} + 1) = 0. \qquad (4)$$

Все дальнейшие расчеты проведены по уравнению (4). Степень разбавления $n_{\text{ин.}}$ определялась делением молярной скорости азота на молярную скорость этилбензола.

Таблица 3

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его азотом

№ опыта	Объемная скорость этилбензола	Скорость азота в л с (НДТ)	Молярная скорость			Молярный состав исходной смеси в %		Степень разбавления, $n_{\text{ин.}}$	Выход катализата от вошедшего этилбензола в вес. %	Глубина дегидрогенизации в %		Расхождения в %
			этилбензола	азота	общая	этилбензола	азота			содержание стирола в катализате	вычислено по ур. (4)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
24	1,04	5,2	8,6	4,7	13,3	64,6	35,4	0,55	91	29,5	29,5	0
23	0,98	9,6	8,1	8,6	16,7	48,5	51,5	1,1	87	32,2	32,9	—0,7
16	0,41	7,6	3,4	6,8	10,2	33,5	66,5	2,0	87	36,4	37,5	—1,1
22	0,68	14,0	5,6	12,5	18,1	30,9	69,1	2,2	79	37,1	38,4	—1,3
18	0,50	14,0	4,1	12,5	16,6	24,7	75,3	3,0	75	41,7	41,6	+0,1
21	0,48	14,0	4,0	12,5	16,5	24,2	75,8	3,1	74	41,7	41,9	—0,2
20	0,39	14,0	3,2	12,5	15,7	20,4	79,6	3,9	71	43,3	44,4	—1,1
26	0,28	14,0	2,4	12,5	14,9	16,1	83,9	5,3	67	48,1	48,3	—0,2
19	0,24	14,0	2,0	12,5	14,5	13,8	86,2	6,2	65	49,5	50,4	—0,9

В табл. 3 сведены результаты опытов дегидрогенизации этилбензола при разбавлении его азотом. Данные граф 11 и 12 (табл. 3) нанесены на график фиг. 2 (верхняя кривая). Разность вычисленных и найденных глубин дегидрогенизации не выходит за пределы 1,3% (последняя графа табл. 3). Такие небольшие расхождения этих величин являются новым веским доводом за достижение реакцией состояния термодинамического равновесия. Увеличение выходов стирола при разбавлении этилбензола инертными газами (азот, углекислота, водяной пар) вызывается, следовательно, не уменьшением скорости побочных реакций, а смещением положения равновесия в сторону большей дегидрогенизации этилбензола.

Интересно, что величины расхождений вычисленных и опытных данных для опытов с водородом (3,0—4,5%) больше соответствующих для опытов с азотом (до 1,3%). Глубина полимеризации стирола в опытах с водородом уменьшается по сравнению с глубиной полимеризации в опытах дегидрогенизации этилбензола без разбавления под влиянием двух факторов: уменьшение выходов стирола и разбавление его водородом. Эти же факторы влияют на глубину полимеризации в опытах с азотом в противоположных направлениях: увеличение выходов стирола увеличивает скорость полимеризации, а разбавление азотом уменьшает ее; в результате глубина полимеризации стирола в опытах с азотом мало отличается от соответствующей в опытах с чистым этилбензолом.

Обращают на себя внимание выходы катализатов в весовых процентах от вошедшего этилбензола (графа 10, табл. 3). По мере разбавления этилбензола азотом выходы катализатов уменьшаются от 91 до 65%, в то время как такое же разбавление этилбензола водородом приводило к значительно большим и приблизительно постоянным (93—97%) выходам катализатов. Вероятно, здесь сказывается высокая теплопроводность водорода, которая в 7 раз больше теплопроводности азота (13). Если этилбензол и стирол успевали конденсироваться из атмосферы водорода, то азот увлекал из приемника часть катализата.

Дегидрогенизация этилбензола в смесях его с толуолом

Во введении к настоящей работе отмечалось, что увеличение глубины дегидрогенизации этилбензола при разбавлении его толуолом находит свое объяснение [6] в различной адсорбции этилбензола и толуола активными центрами катализатора. Однако факторы адсорбции не могут иметь значения в том случае, если реакция успевает достигнуть термодинамического равновесия. При наличии равновесия толуол будет выступать в качестве инертного разбавителя, смещающего положение равновесия. Одинаковые степени разбавления этилбензола азотом и толуолом должны приводить тогда к равным глубинам дегидрогенизации этилбензола.

Для исследования дегидрогенизации этилбензола в присутствии толуола были приготовлены четыре образца смесей с содержанием в них 30, 50, 70 и 85% толуола. Результаты дегидрогенизации этих смесей представлены в табл. 4. Молярная скорость вычислялась из объемной скорости

Таблица 4

Дегидрогенизация этилбензола в смесях его с толуолом

№ опыта	Состав исходной смеси, вес. %: этилбензола	вес. %: толуола	мол. %: этилбензола	мол. %: толуола	Объемная скорость смеси	Молярная скорость смеси	Степень разбавления, $n_{ин.}$	Выход катализата от вошедшей смеси в вес. %	Содержание стирола в катализате в вес. %	Глубина дегидрогенизации в %: найдено	вычислено по ур. (4)	Расхождения
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
8	73,0	27,0	70,0	30,0	1,14	9,8	0,43	94	20,0	27,4	28,6	— 1,2
9	73,0	27,0	70,0	30,0	2,02	17,3	0,43	95	20,3	27,8	28,6	— 0,8
10	53,3	46,7	50,0	50,0	1,67	14,6	1,0	94	16,7	31,4	32,4	— 1,0
11	53,3	46,7	50,0	50,0	2,09	18,3	1,0	96	16,3	30,6	32,4	— 1,8
13	33,0	67,0	30,0	70,0	1,84	16,8	2,3	96	11,6	35,2	38,7	— 3,5
15	33,0	67,0	30,0	70,0	2,40	21,7	2,3	96	11,4	34,6	38,7	— 4,1
36	17,0	83,0	15,1	84,9	1,62	15,0	5,6	97	6,3	37,0	49,1	—12,1
37	17,0	83,0	15,1	84,9	2,16	20,0	5,6	97	6,3	37,0	49,1	—12,1

удельного веса смеси; допускалось, что удельный вес смеси является аддитивной функцией ее состава. Глубина дегидрогенизации этилбензола в смесях его с толуолом находилась из соотношения $\frac{a \cdot 100}{b}$, в котором a — содержание стирола в катализате; b — содержание этилбензола в исходной смеси; определенные таким путем величины сведены в 11 графу табл. 4 и нанесены на график фиг. 2 (верхняя кривая).

Разности между вычисленными величинами по уравнению (4) и экспериментальными величинами глубины дегидрогенизации этилбензола в смесях его с 30, 50 и 70% толуола составляют соответственно 0,8—1,2%, 1,0—1,8% и 3,5—4,1%. Ранее отмечалось, что расхождение вычисленных и найденных величин в опытах с азотом не выходят из пределов 1,3%. Таким образом, разбавление этилбензола толуолом (до 70% последнего в исходной смеси) вызывает почти тот же эффект, что и разбавление этилбензола азотом. Толуол, так же как и азот, смещает положение равновесия в сторону стирола, и адсорбция толуола активными центрами катализатора не имеет существенного значения для глубины превращения этилбензола.

Однако увеличение концентрации толуола в исходной смеси до 85% вызывает расхождения вычисленных и найденных величин до 12%. Такое резкое увеличение расхождений объясняется, вероятно, быстрой дезактивацией катализатора при высоких концентрациях толуола в исходной смеси. В литературе имеются указания [6] на быструю дезактивацию катализатора дегидрогенизации этилбензола толуолом и, особенно, бензолом (или, вероятнее, продуктами их контактных превращений). Эти указания согласуются с нашими наблюдениями. Мы наблюдали, что при проведении над катализатором приблизительно одинаковых порций смеси этилбензола с большим количеством толуола (70%) глубина дегидрогенизации увеличивается по мере увеличения молярной скорости (табл. 5).

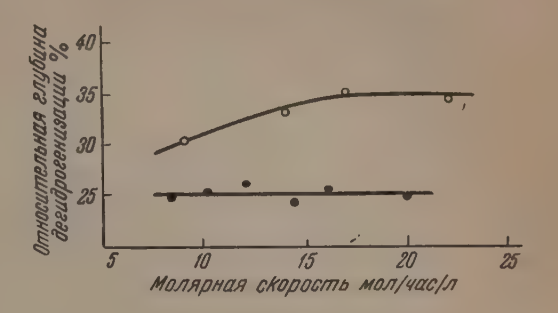
Таблица 5

Дегидрогенизация смеси этилбензола (30%) и толуола (70%)

№ опыта	Пропущено смеси в мл		Объемная скорость смеси	Молярная скорость смеси	Выход катализата от вошедшей смеси в вес. %	Содержание стирола в катализате, в вес. %	Глубина дегидрогенизации в %		Расхождения в %
	до опыта	во время опыта					найдено	вычислено по ур. (4)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14	8	10	1,00	9,0	93	10,1	30,6	38,7	—8,1
12	8	10	1,55	14,0	95	10,9	33,0	38,7	—5,7
13	11	12	1,84	16,8	96	11,6	35,2	38,7	—3,5
15	14	10	2,40	21,7	96	11,4	34,6	38,7	—4,1

Интересно, что глубина дегидрогенизации этилбензола без разбавления остается постоянной при изменении молярной скорости в тех же пределах (см. график фиг. 3). Такое различие можно объяснить быстрой дезактивацией катализатора продуктами контактных превращений толуола: чем быстрее проходят над катализатором одинаковые порции толуолэтилбензольной смеси, тем в меньшей степени толуол (или продукты его контактных превращений) успевает адсорбироваться активными центрами катализатора. Таким образом, толуол оказывает двоякое влияние на дегидрогенизацию этилбензола: как инертный разбавитель толуол смещает равно-

весие с сторону стирола, но дезактивация им катализатора снижает скорость реакции. Поэтому глубина дегидрогенизации этилбензола увеличивается по мере увеличения концентрации толуола в исходной смеси, но увеличивается и расхождение найденных и вычисленных величин.



Фиг. 3. Дегидрогенизация этилбензола без разбавления и в смеси с толуолом: ● — этилбензол без разбавления; ○ — смесь этилбензола и толуола

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты настоящей работы можно свести к следующим положениям: выходы стирола при дегидрировании этилбензола без разбавления не зависят от изменений молярных скоростей в широком интервале; разбавление водородом этилбензола резко снижает глубину его дегидрогенизации и при этом найденные величины только на 3—4% больше вычисленных; глубина дегидрогенизации увеличивается по мере разбавления этилбензола азотом и хорошо совпадает с данными термодинамических расчетов; при одинаковом разбавлении этилбензола азотом и толуолом (до 70% в исходной смеси) дегидрогенизация этилбензола проходит с почти одинаковой глубиной. Эти результаты свидетельствуют о том, что реакция доходит до термодинамического равновесия и, следовательно, влияние инертных разбавителей на ход реакции сводится к смещению равновесия в сторону стирола.

Однако не все обычно применяемые «инертные» разбавители (H_2O, CO_2) являются вполне инертными. Известно [3], например, что при дегидрогенизации этилбензола в атмосфере углекислоты отходящие газы содержат до 50% окиси углерода. Окись углерода может возникнуть благодаря одной из следующих реакций:

$$CO_2 + C = 2CO \quad \text{и} \quad CO_2 + H_2 = CO + H_2O.$$

Обе реакции увеличивают степень разбавления равновесной смеси разбавителями (CO, H_2O) и тем самым приводят к увеличению выходов стирола; кроме того, окисление водорода и удаление его из сферы реакции приводят к добавочному смещению равновесия. Толстопятова [4] наблюдала бо́льшую глубину дегидрогенизации этилбензола при 575° и разбавлении его углекислотой по сравнению с наблюдавшейся нами в опытах с разбавлением паров этилбензола азотом.

Обратный эффект вызывает реакция водяного пара с «коксом»: $H_2O + C = CO + H_2$; возникающий водород уменьшает выходы стирола. Проведенное нами исследование при одинаковых степенях разбавления этилбензола углекислотой и водой показало, что выходы стирола уменьшаются в 2—2,5 раза при замене углекислоты водяным паром. Таким образом, изменения глубины дегидрогенизации при проведении реакции с различными разбавителями (и при постоянстве прочих условий) могут вызываться не только кинетическими, но и термодинамическими факторами. Реакции разбавителей с «коксом» и водородом и глубина этих реакций различным образом смещают положение равновесия и обуславливают различные выходы стирола.

Полученные результаты лишний раз свидетельствуют о том, что изменения глубины реакции при введении в ее сферу инертных разбавителей или продуктов реакции могут вызываться не различными коэффициентами адсорбции, а достижением реакцией положения равновесия или состояний, близких к нему. Эти результаты могут служить основанием для критической оценки существующих в настоящее время взглядов [1, 3, 4, 5, 6] на роль инертных разбавителей при дегидрогенизации этилбензола.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование каталитической дегидрогенизации этилбензола при 575°, при разбавлении его водородом, азотом и толуолом и без разбавления.
2. Показано, что реакция успевает достигать термодинамического равновесия в широком интервале объемных скоростей и роль инертных разбавителей сводится к смещению положения равновесия.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
16. XI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1949, стр. 196.
2. Н. В. Шорыгина, Стирол, его полимеры и сополимеры, Госхимиздат, М.—Л., 1950, стр. 12.
3. Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова, ЖПХ 14, 161 (1941).
4. А. А. Толстопятова, ЖОХ 17, 2182 (1947).
5. Г. М. Марукян, ЖПХ 19, 1277 (1946).
6. А. А. Толстопятова, ЖОХ 18, 865 (1948).
7. E. Mitchell, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 42, 293 (1946).
8. Г. М. Марукян, ЖПХ 19, 623 (1946).
9. K. Rosenmund u. W. Kuhnhenn, Z. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel 46, 154 (1923).
10. Г. М. Марукян и А. А. Толстопятова, ЖПХ 19, 1079 (1946).
11. М. Х. Карапетянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М.—Л., 1949, стр. 370.
12. О. Хоуген и К. Ватсон, Физико-химические расчеты в технике, Госхимиздат, М.—Л., 1941, стр. 562.
13. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических, технических величин, т. 7, Изд. Сов. энциклопедии, М., 1931, стр. 448.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН и И. Д. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

ОТРАВЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АКТИВНОГО МЕТАЛЛА НА НОСИТЕЛЕ В УСЛОВИЯХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОГО КАТАЛИЗА

Многочисленными опытами твердо установлено, что для подавления активности катализаторов требуется весьма малое количество яда. В настоящее время в литературе [1, 2, 3] имеется обширный материал, относящийся к отравлению катализаторов.

Причина инактивации металлических катализаторов в условиях гидро- и дегидрогенизационного катализа при отсутствии специфических ядов заключается, по Зелинскому [4], в образовании так называемой «углистой пленки» на поверхности катализатора. Эта пленка возникает благодаря частичному разрушению реагирующих молекул и покрывает действующую поверхность катализатора, вследствие чего он ослабляет или теряет свою способность к дальнейшей работе. Зелинский показал возможность регенерации утомившихся таким образом катализаторов кислородом воздуха и осуществил эту регенерацию [5].

Шуйкин, Новиков и Тулупова [6] обнаружили весьма быстрое инактивирующее действие на платинированный уголь (5% Pt) циклопентадиена, 1-этилциклопентена-1 и аллилциклопентана в условиях дегидрогенизационного катализа. В этих же условиях циклогексен и алкены не вызывали существенного снижения активности катализатора. Полученные результаты авторы объяснили частичной дегидрогенизацией пятичленных цикленов до лабильных диенов, которые, полимеризуясь, экранируют активные центры катализатора. В одной из наших работ [7] падение активности платиновых катализаторов (с различным содержанием платины) при наличии блокировки активных центров карбоидами мы объяснили возможностью появления, при больших деформациях кристаллической решетки, качественно отличных активных центров, способных к расщеплению шестичленных углеводородов. В работе Фрейдлина и Зиминовой [8] инактивация катализаторов объясняется их депромотированием в процессе реакции.

Рубинштейн и Прибыткова [9] при изучении влияния тиофена на Ni—MgO-катализаторы в реакции дегидрогенизации циклогексана и гидрогенизации бензола установили, что катализаторы, обладающие большей дисперсностью, более устойчивы к действию ядов. На основании изменения энергии активации реакции дегидрогенизации циклогексана в зависимости от количества введенного яда авторы сделали вывод о механизме отравления катализаторов (в данном случае — хемосорбция яда) и о неоднородности поверхности катализатора.

Из работ Зелинского с сотрудниками [10] известно, что платиновые катализаторы в условиях ароматизации бензинов чувствительны к содержащимся в них сернистым соединениям. Так, в работе Зелинского и Шахназаровой [11] приводятся данные по отравлению платинированного угля при проведении над ним сернистых соединений в растворе циклогексана при 300—350°. Авторы указывают, что по мере пропускания яда дегидрирующая активность катализатора падает, но обессеривающая спо-

собность его сохраняется. При этом замена циклогексана, содержащего сернистые соединения, чистым циклогексаном способствует восстановлению активности катализатора, так как выделяющийся в процессе дегидрогенизации циклогексана водород снимает серу в виде сероводорода. Механизм отравления катализатора сернистыми соединениями и его регенерация, по Зелинскому [10], представляется в таком виде:

$$R_2S + Me + H_2 \rightarrow MeS + 2RH \quad (1)$$

$$MeS + H_2 \rightarrow Me + H_2S. \quad (2)$$

Однако в приведенных работах явление инактивации катализаторов изучалось только с качественной стороны.

Предпринимая изучение отравления платиновых катализаторов с малым содержанием металла на носителе, мы поставили перед собой следующие задачи: 1) выявить устойчивость контактов в условиях дегидрогенизации циклогексана в зависимости от количества введенного яда и от концентрации платины в катализаторе; 2) установить степень отравления катализаторов в зависимости от строения молекулы яда; 3) выяснить изменения энергии активации реакции дегидрогенизации циклогексана и предэкспоненциального члена уравнения Аррениуса до отравления и после отравления катализаторов; 4) выяснить, происходят ли изменения структуры катализаторов под влиянием яда; 5) изыскать возможность регенерации отравленных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы. Для проведения исследования нами были приготовлены платиновые катализаторы на активированном угле с содержанием платины 3,21, 1,41, 0,62 и 0,37%. При приготовлении катализаторов менялась только концентрация исходной платинохлористоводородной кислоты, а объем водного раствора этой кислоты и количество активированного угля во всех случаях были одинаковы, так же как и метод осаждения металла на уголь.

Яды. Для отравления катализаторов в качестве ядов были употреблены следующие вещества: н. пропилмеркаптан, изоамилмеркаптан, тиофен, тиофан, диэтилсульфид, диизоамилсульфид, сероводород и сероуглерод.

Циклогексан, которым мы пользовались в нашей работе, имел следующее свойства: т. кип. 80,6° при 760 мм; d_4^{20} 0,7779 и n_D^{20} 1,4263.

Аппаратура. Все опыты отравления катализаторов проводились в строго стандартных условиях. Каталитическая трубка (диаметр 14 мм) помещалась в электропечь длиной 90 см. Катализатор располагался в середине трубки слоем 5,5—6 см (вес катализатора составлял всегда 2,5 г). Температура измерялась термопарой, помещенной в центре слоя катализатора. Колебания температуры при проведении опытов обычно не превышали ± 1°. Особое внимание уделялось равномерной подаче циклогексана в реакционную зону. Системой, обеспечивающей равномерную подачу, явилась автоматическая бюретка с поршнем, в которой скорость подачи циклогексана регулировалась чисто механическим путем — синхронным мотором. Для измерения газа служила бюретка (с делениями на 2 мл и с постоянным уровнем) на 1000 мл.

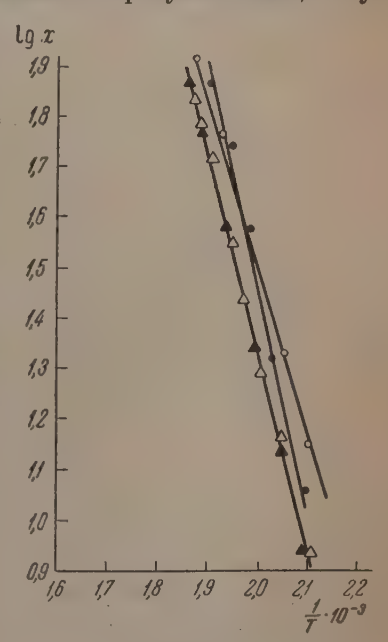
Проведение опытов. Восстановление катализаторов проводилось в токе электролитического водорода при постепенном повышении температуры до 310°, в общей сложности в течение 4 час. Опыты дегидрогенизации как чистого циклогексана, так и циклогексана с каталитическим ядом проводились в отсутствие постороннего тока водорода. Для проведе-

ния опытов отравления катализаторов готовилась смесь яда с циклогексаном. При каждом опыте отравления, производившемся при 280°, над катализатором проводилось 10 мл циклогексана, содержащего 0,0005 г органически связанной серы. Глубина превращения циклогексана в бензол контролировалась измерением рефракции катализата и количеством выделяющегося водорода. После отравления катализатора (до определенного уровня его активности) определялась величина энергии активации реакции дегидрогенизации чистого (не содержащего яда) циклогексана на этом отравленном катализаторе. Определение энергии активации реакции дегидрогенизации циклогексана было проведено также для всех катализаторов до их отравления.

Кинетические опыты проводились следующим образом. После установления нужной температуры отмечался уровень поршня и уровень воды в газовой бюретке; затем начинался опыт. В течение 10—15 мин. газ выпускался наружу и за это время температура печи устанавливалась постоянной. Замеры температуры, количества собранного газа и расхода циклогексана производились через каждые 5 мин. Объем выделившегося водорода приводился к нормальным условиям с учетом разности уровней воды в газометре при каждом опыте. Продолжительность опытов колебалась в пределах 45—100 мин.

Кинетика дегидрогенизации циклогексана на платиновых катализаторах с различным содержанием металла на угле до их отравления

Данные по кинетике дегидрогенизации циклогексана на катализаторах до их отравления важно было иметь для сравнения их с результатами, полученными в опытах с теми же катализаторами после их отравления, т.е. для выяснения механизма отравления. Отдельными опытами ранее было установлено, что при дегидрировании циклогексана активность изучаемых катализаторов длительное время остается постоянной. В настоящей работе это полностью подтвердилось. Анализы показали, что выделявшийся газ состоял из чистого водорода (98,5%) с примесью предельных углеводородов (1,5%), повидимому, циклогексана, унесенного сильным током водорода. Эти данные дали нам основание принимать объем газа, выделяющегося за единицу времени, за меру скорости дегидрогенизации циклогексана. Скорость подачи циклогексана во всех опытах составляла 0,5 мл за 5 мин. (объемная скорость 0,65 л/л катализатора в час).



Фиг. 1. Изменения скорости реакции с температурой на катализаторах: ○—3,21% Pt — на угле; ●1,41% Pt — на угле; △ — 0,62% Pt — на угле; ▲ — 0,37% Pt — на угле

Опытные данные, полученные для изученных катализаторов, представлены в табл. 1. На фиг. 1 изображены изменения скоростей реакции с температурой. Во всех случаях точки укладываются на прямые линии; это свидетельствует о том, что изменение скоростей дегидрогенизации циклогексана с температурой подчиняется уравнению Аррениуса. Как видно из табл. 1, катализаторы с содержанием Pt 3,21 и 1,41% дали результаты (Q и K_0), отличающиеся на величины, близкие к погрешности определений.

Таблица 1

Кинетические данные по дегидрогенизации циклогексана в присутствии образцов платинированного угля с различным содержанием платины

Содержание платины в катализаторе в %	№ опыта	T	v_0 за 10 мин.	x превращения в %	Q	K_0
1	2	3	4	5	6	7
3,21	29	473	80,6	13,8	14780	$3{,}38 \cdot 10^8$
	30	489	136,0	21,8		
	31	527	535,0	85,8		
	32	519	364,0	58,4		
1,41	77	515	348,8	56,0	15250	$1{,}66 \cdot 10^8$
	76	488	135,0	21,6		
	79	473	74,0	11,8		
	80	503	239,0	38,0		
	81	526	468,0	75,2		
0,62	59	536	432,0	69,4	17360	$8{,}52 \cdot 10^8$
	60	526	330,0	53,0		
	61	475	54,0	8,6		
	62	488	92,0	14,6		
	63	507	172,0	27,6		
	64	499	126,0	20,0		
	65	512	226,0	36,0		
	66	531	388,0	62,2		
0,37	98	539	481,2	77,2	18080	$1{,}07 \cdot 10^9$
	99	528	383,0	61,4		
	100	516	245,0	39,2		
	101	503	141,0	22,4		
	102	479	57,0	9,0		
	103	491	87,0	13,8		

С уменьшением содержания металла в катализаторе число активных центров увеличивается по сравнению, например, с катализатором № 2 (1,41% Pt) в несколько раз. Повидимому, эти активные центры обладают меньшей активностью, так как увеличение числа активных центров сопровождается ростом величины энергии активации, достигающей 3300 кал/мол., что далеко выходит за пределы ошибки опытов.

Отравление катализаторов

При изучении отравления катализаторов предварительными опытами было установлено начало появления сероводорода в выходящем газе. Качественными реакциями на тиофен, проводившимися с жидкими катализатами, было установлено, что вся введенная сера оставалась на катализаторе. Таблицы и кривые построены только на основании данных, полученных за время, в течение которого еще не начиналось выделения сероводорода в отходящем газе, т. е. когда вся введенная сера еще удерживалась катализатором.

Изменения глубины дегидрогенизации циклогексана в зависимости от количества введенной серы и строения молекулы серусодержащего вещества для всех изученных катализаторов представлены в табл. 2 и 3. Типичные кривые отравления приведены на фиг. 2. Как видно из кривых фиг. 2, введение от одной до трех порций яда на катализатор № 1 (3,21% Pt) практически не изменяет его активности. Дальнейшее введение яда

Таблица 2

Изменение глубины превращения циклогексана в зависимости от количества серы, введенной в катализатор* № 1 (3,21% Pt)

№ опыта	Сернистые соединения / Количество введенной серы в г	Количество превращенного циклогексана в %						
		пропилмеркаптан	изоамилмеркаптан	тиофен	диэтилсульфид	диизоамилсульфид	тиофан	сероуглерод
1	0,0005	98,6	98,0	97,6	96,0	95,0	93,8	98,6
2	0,0010	96,4	98,0	95,2	93,0	88,6	89,2	93,6
3	0,0015	96,8	96,0	96,6	89,2	86,2	88,6	92,3
4	0,0020	86,6	89,6	92,6	88,0	86,0	85,8	86,0
5	0,0025	72,4	74,3	87,0	87,7	83,0	82,4	82,4
6	0,0030	63,0	66,4	73,0	83,0	79,0	80,0	78,4
7	0,0035	53,6	63,0	62,4	76,6	76,6	77,0	73,0
8	0,0040	47,5	51,0	50,8	72,0	73,0	74,0	64,6
9	0,0045	37,8	42,3	39,4	64,6	62,0	58,8	53,0
10	0,0050	27,0	32,8	29,8	53,0	51,3	50,4	46,0
11	0,0055	19,4	25,8	20,0	36,0	40,3	40,8	30,0

* Объем катализатора 10 мл, вес 2,5 г, содержание платины 0,0830 г, объемная скорость проведения смеси 0,65.

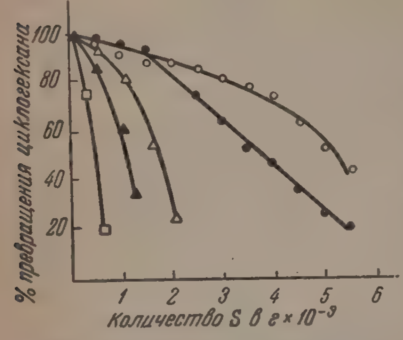
Таблица 3

Изменение глубины превращения циклогексана в зависимости от количества серы, введенной в катализаторы*

Катализатор	Сернистые соединения / Количество введенной серы в г	Количество превращенного циклогексана в %						
		пропилмеркаптан	изоамилмеркаптан	тиофен	диэтилсульфид	диизоамилсульфид	тиофан	сероуглерод
№ 2 (1,41% Pt) содержит 0,0353 г платины	0,0005	96,0	92,6	92,8	90,0	93,4	95,0	92,4
	0,0010	86,0	85,0	81,0	86,6	87,0	78,0	85,0
	0,0015	56,0	55,8	54,8	55,0	56,0	51,0	65,0
	0,0020	30,0	28,0	25,0	19,4	18,8	21,5	44,6
	0,0025	—	—	—	—	—	—	20,1
№ 3 (0,62% Pt) содержит 0,0155 г платины	0,00025	83,6	85,9	—	—	86,0	84,0	—
	0,00050	62,0	63,4	—	—	61,8	65,2	—
	0,00075	35,0	30,5	—	—	34,8	38,5	—
№ 4 (0,37% Pt) содержит 0,0093 г платины	0,00025	73,4	—	72,8	—	71,5	75,2	—
	0,00065	21,7	—	16,8	—	19,4	20,4	—

* Объем катализатора 10 мл, вес 2,5 г, объемная скорость проведения смеси 0,65.

вызывает уменьшение активности катализатора от каждой прибавленно порции на 6—10%, однако даже после проведения 11 порций яда активность катализатора остается еще значительной. Общий ход отравления всех катализаторов различными сернистыми соединениями приблизительно одинаков, за исключением катализатора № 1 (3,21% Pt). В этом случае одна группа ядов (пропилмеркаптан, изоамилмеркаптан и тиофен) отравляет катализатор быстрее, чем вторая (диэтилсульфид, диизоамилсульфид, тиофан и сероуглерод).



Фиг. 2. Зависимость глубины превращения циклогексана от количества введенной серы при отравлении: ○ — диизоамилсульфидом, катализатор № 1 3,21% Pt — на угле; ● — н. пропилмеркаптаном, катализатор тот же; △ — тиофеном, катализатор № 2 1,41% Pt — на угле; ▲ — н. пропилмеркаптаном, катализатор № 3, 0,62% Pt — на угле; □ — н. пропилмеркаптаном, катализатор № 4 0,37% Pt — на угле

Эти результаты интересно было сопоставить с данными, полученными при отравлении катализаторов сероводородом. С этой целью катализаторы № 1 (3,21% Pt) и № 2 (1,41% Pt) были подвергнуты отравлению сероводородом, который пропускался в смеси с водородом при одновременном проведении циклогексана. Так, при проведении над катализатором № 1 3,8 мл сероводорода (что соответствует 0,0054 г серы) глубина превращения циклогексана упала с 99,8% (n_D^{20} катализата 1,5000) до 27,8% (катализат имел n_D^{20} 1,4418). После пропускания над катализатором № 2 1,46 мл сероводорода (что соответствует 0,0021 г серы) глубина дегидрогенизации циклогексана упала с 97,6% (n_D^{20} катализата 1,4980) до 14,3% (n_D^{20} катализа 1,4340).

Сравнение результатов, полученных при отравлении сероводородом, с результатами отравления другими ядами показывает, что глубина отравления сероводородом и другими серусодержащими ядами, взятыми в одинаковых молярных концентрациях (т. е. содержащими одинаковые количества серы), приблизительно одинакова. Из этого следует, что строение молекулы серусодержащего яда мало влияет на глубину отравления и характер действия яда. Из совпадения результатов, полученных с сероводородом и другими ядами, следует, что либо молекулы различных серусодержащих ядов имеют одну и ту же продолжительность жизни на поверхности катализатора, либо что катализатор расщепляет различные молекулы серусодержащего вещества с образованием сероводорода с одинаковыми или очень близкими скоростями. В последнем случае непосредственно действующим ядом является сероводород.

Расчеты, проведенные на основании наших данных, показывают, что для отравления катализаторов до потери их активности на 70—80% требуется 5—7% серы от веса содержащегося в катализаторе активного металла. При этом на один атом серы приходится в среднем три атома платины.

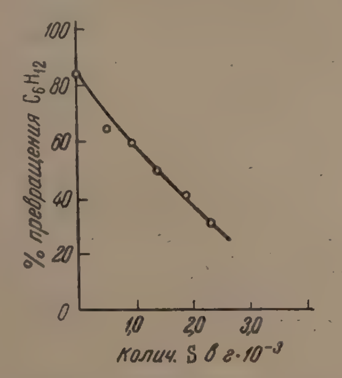
Отравление катализаторов в зависимости от природы носителя

Полученные данные по отравлению платиновых катализаторов, приготовленных на активированном угле, показали, что количество серы, идущее на их отравление, весьма значительно по сравнению с количеством содержащейся в них мелкодисперсной платины. В связи с этим возникло предположение, что природа носителя играет существенную роль в процес-

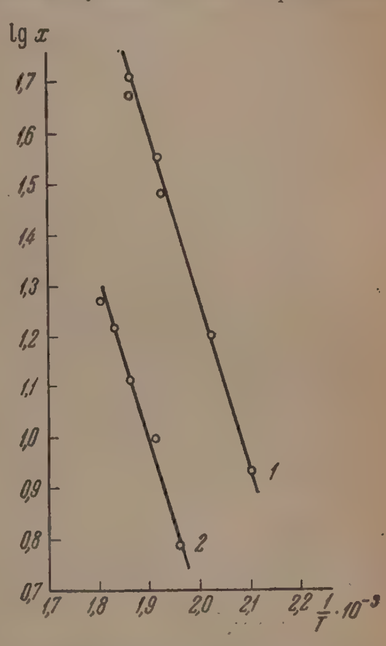
се дезактивации катализаторов сернистыми соединениями. Для проверки этого предположения нами были приготовлены два платиновых катализатора на других носителях: один — на силикагеле, другой — на ультрапористом стекле. Опыты отравления этих катализаторов показали, что они гораздо быстрее теряют свою активность, чем катализаторы на активированном угле. Наименее устойчивым катализатором оказалась платина на пористом стекле; платина на силикагеле в этом отношении занимала промежуточное положение между платиной на угле и платиной на стекле.

Отравление катализатора № 5 (1% Pt на силикагеле) проводилось в тех же условиях, которые были приняты для отравления образцов платинированного угля. В качестве каталитического яда служил тиофен. Для проведения опытов было взято 7,75 г катализатора с содержанием 0,0775 г платины. Ход отравления катализатора в зависимости от количества введенной серы представлен на фиг. 3.

Как видно из этой фигуры, в дан-



Фиг. 3. Зависимость глубины превращения циклогексана от количества введенной серы, катализатор № 5 1% Pt — на силикагеле



Фиг. 4. Изменения скорости реакции дегидрогенизации циклогексана с температурой; катализатор № 5 1% Pt — на силикагеле: *1* — до отравления; *2* — после отравления

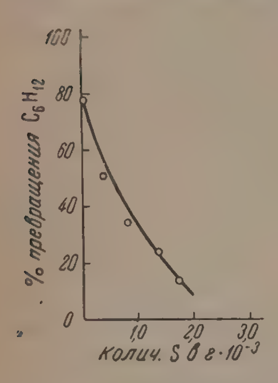
Таблица 4

Кинетические данные по дегидрогенизации циклогексана в присутствии платинированного силикагеля

№ опыта	T	v_0 за 10 мин.	x превращения в %	Q	K_0
		До отравления			
1	537	344,0	52,0	14600	4,909·10^7
2	521	233,0	35,4		
3	494	103,8	16,0		
4	478	56,4	8,6		
5	521	200,1	31,0		
6	538	318,0	48,5		
		После отравления			
16	555	121	18,6	14650	1,253 10^7
17	538	83	13,0		
18	523	65	10,0		
19	510	40	6,0		
20	547	110	16,5		

ном случае для отравления катализатора требуется всего 0,0022 г серы, тогда как для отравления платинированного угля почти с таким же содержанием платины требуется 0,0055 г серы, т. е. почти в 2,5 раза больше.

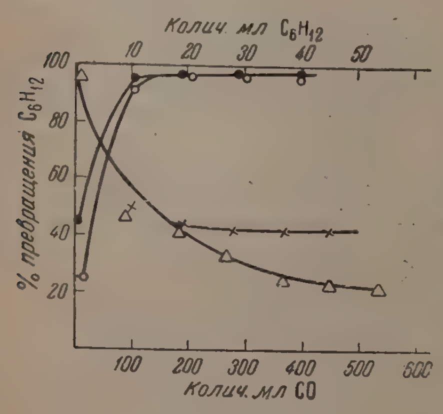
Данные по кинетике дегидрогенизации циклогексана до отравления и после отравления платинированного силикагеля представлены в табл. 4. На фиг. 4 изображены изменения скоростей дегидрогенизации в зависимости от температуры. Сравнение величины Q и K_0 до отравления и после отравления катализатора показывает, что падение активности катализатора в этом случае также обуславливается (см. кинетические данные для дегидрогенизации в присутствии платинированного угля) исключительно уменьшением числа активных центров: при отравлении величина энергии активации не изменяется, а K_0 заметно уменьшается.



Фиг. 5. Зависимость глубины превращения циклогексана от количества введенной серы, катализатор № 6 1,08% Pt — на стекле

Отравление катализатора № 6 (1,08% Pt на пористом стекле). Катализатор отравлялся тиофеном в тех же условиях, что и предыдущие катализаторы. В трубку было помещено 13 г катализатора с содержением 0,1404 г платины. Ход отравления катализатора представлен на фиг. 5. Как видно из этой кривой, для отравления данного катализатора требуется всего 0,0020 г серы, т. е. в 2,75 раза меньше, чем для катализатора № 1, хотя катализатор № 6 содержит платины в 1,75 раза больше.

Из полученных экспериментальных данных видно, что на отравляемость катализаторов весьма большое влияние оказывает природа носителя. Значительная стабильность к отравлению платинированного угля, по сравнению с платинированным силикагелем и пористым стеклом, очевидно, объясняется как природой носителя, так и величиной его удельной поверхности.



Фиг. 6. Отравление и регенерация катализатора 1,41% Pt — на угле: × — отравление катализатора CO при 300°; △ — отравление катализатора CO при 280°; ● — регенерация катализатора, отравленного при 300°; ○ — регенерация катализатора, отравленного при 280°

Отравление катализатора № 2 (1,41% Pt) окисью углерода. Влияние окиси углерода на платинированный уголь в условиях дегидрогенизационного катализа до сих пор исследованию не подвергалось. Опыты отравления катализатора этим ядом мы проводили при 280 и 300°. Скорость подачи циклогексана и количество катализатора были такими же, как и в предыдущих опытах по исследованию отравления этого катализатора сернистыми соединениями. В каждом опыте над катализатором пропускалось 10 мл циклогексана и 100 мл окиси углерода. Полученные данные отражены на фиг. 6. Как видно из кривых фиг. 6, в опыте

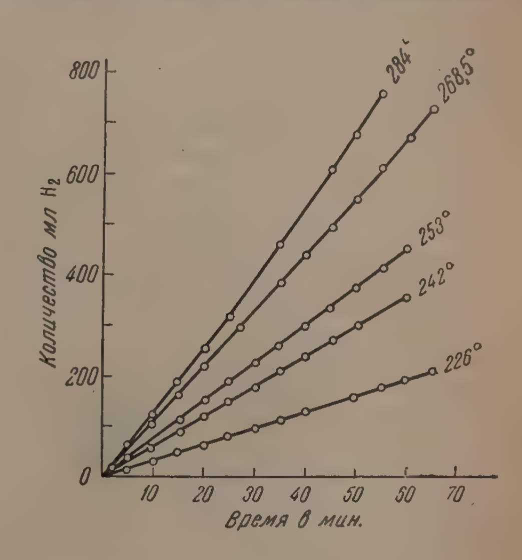
при 280° активность катализатора после пропускания 91,4 мл окиси углерода упала более чем в два раза; при дальнейшем пропускании ее активность катализатора упала еще на 10—12%, а затем оставалась на одном уровне.

Несколько иная картина выявилась в случае отравления катализатора при 300°. В этих условиях первая порция яда приводит почти к такому же снижению активности катализатора, что и при 280°, но последующие порции яда практически не вызывают снижения его активности. Катализатор, отравленный окисью углерода, весьма быстро восстанавливает свою начальную активность.

Так, образец катализатора, отравленный этим газом при 280 и 300°, после пропускания над ним 20 мл циклогексана полностью восстанавливал свою начальную активность. Отсюда следует, что окись углерода является ядом временного действия.

Изучение кинетики дегидрогенизации циклогексана на отравленных катализаторах

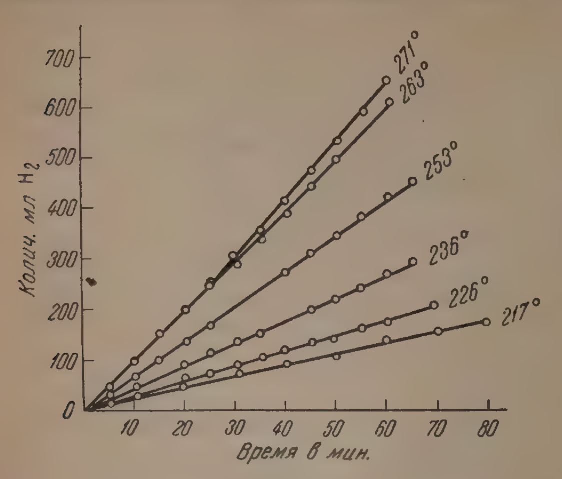
После проведения опытов отравления катализаторов мы решили изучить кинетику дегидрогенизации циклогексана на этих инактивированных катализаторах. Предварительные опыты показали, что при проведении циклогексана над отравленными катализаторами при температурах ниже той, при которой проводилось отравление, и при температуре отравления активность катализаторов практически не изменяется. Полученные данные представлены на фиг. 7 и 8. Как видно из этих фигур, объем выделяющегося газа со временем изменяется линейно. Эти предварительные опыты позволили провести изучение кинетики дегидрогенизации циклогексана на катализаторе № 1 (3,21% Pt—C) после отравления его тремя каталитическими ядами, на катализаторе № 2 (1,41% Pt—C) — двумя ядами и на катализаторе № 3 (0,62 Pt—C) — одним ядом.



Фиг. 7. Зависимость изменения выделения водорода со временем; катализатор 3,21% Pt — на угле после отравления тиофаном

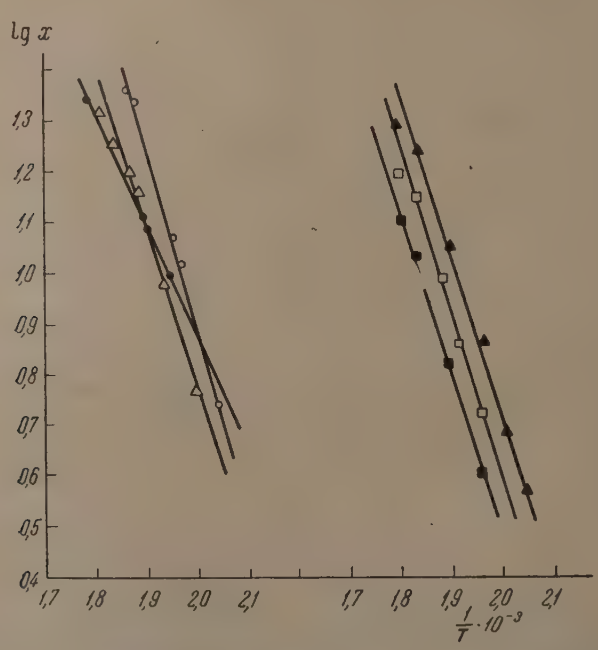
Опытные данные, полученные с этими катализаторами, представлены в табл. 5. На фиг. 9 отображены изменения скоростей дегидрогенизации циклогексана с температурой. Во всех случаях точки укладываются на прямые линии, откуда следует, что изменение скоростей с температурой подчиняется уравнению Аррениуса. Сравнение величин энергии активации для исследованных катализаторов до отравления (табл. 1, столбец 6)

и после отравления (табл. 5, столбец 6) показывает, что эти величины практически остаются постоянными. Таким образом, изменение активности катализаторов обусловлено только изменением числа активных центров, о чем свидетельствует постоянство энергии активации и изменение величины K_0 уравнения Аррениуса. Действительно, сопоставление значения K_0 для катализаторов до отравления (табл. 1, столбец 7) и после отравления (табл. 5, столбец 7) показывает, что K_0 для отравленных катализаторов уменьшается от 4,3 до 22,4 раза по сравнению с его первоначальной величиной для соответствующих катализаторов, тогда как энергия активации практически остается постоянной.



Фиг. 8. Зависимость изменения выделения водорода со временем; катализатор 1,41% Pt — на угле после отравления н. протилмеркаптаном

Из приведенных данных вытекает, что изученные нами катализаторы в отношении каталитических свойств обладают весьма большой однородностью.



Фиг. 9. Изменения скоростей дегидрогенизации циклогексана с температурой на отравленных катализаторах: ○ — пропилмеркаптаном, катализатор № 1 3,21 % Pt — на угле; ● — тиофеном, катализатор тот же; △ — диэтилсульфидом, катализатор тот же; ▲ — пропилмеркаптаном, катализатор № 2 1,41% Pt — на угле; □ — тиофеном, катализатор тот же; ■ — пропилмеркаптаном, катализатор № 3 0,65% Pt — на угле

Таблица 5

Кинетические данные по дегидрогенизации циклогексана в присутствии образцов Pt — угля после их отравления сернистыми соединениями

Содержание Pt в катализаторе в %	№ опыта	T	v_0 за 10 мин.	x превращения в %	Q	K_0	Каталитический яд
1	2	3	4	5	6	7	8
	50	513	72,0	11,7			
	51	507	64,6	10,5			
3,21	52	491	33,4	5,5	16046	$7{,}81\cdot10^7$	Пропилмеркаптан
	53	529	135,0	22,0			
	54	535	142,0	23,0			
	262	554	136,6	22,0			
	263	541	112,0	18,0			
3,21	264	526	76,0	12,0	15220	$4{,}57\cdot10^7$	Тиофан
	265	515	60,0	9,9			
	266	526	81,0	13,0			
	384	553	125,0	20,6			
	383	543	113,0	18,0			
3,21	384	535	97,8	16,0	15080	$2{,}29\cdot10^7$	Диэтилсульфид
	356	530	89,0	15,0			
	387	515	59,0	9,5			
	388	500	30,0	6,0			
	91	557	120,4	19,5			
	92	545	107,6	17,6			
	93	536	98,2	16,0			
1,41	94	526	68,8	11,3	15360	$2{,}51\cdot10^7$	Пропилмеркаптан
	95	509	44,6	7,3			
	96	490	22,4	3,6			
	97	499	29,6	5,0			
	282	557	96,0	15,7			
	283	547	94,0	15,0			
1,41	284	531	59,0	9,6	16000	$3{,}74\cdot10^7$	Тиофан
	285	520	42,2	7,0			
	286	510	32,4	5,3			
	70	555	77,4	12,7			
0,62	71	529,3	40,2	6,6	16360	$3{,}82\cdot10^7$	Пропилмеркаптан
	72	512	24,8	4,0			
	73	545	67,0	10,9			

Рентгеноструктурные данные изученных катализаторов*

Структура описанных в работе катализаторов исследована рентгенографическим методом как до, так и после отравления разными серусодержащими ядами. Рентгенограммы показали, что фазовый состав катализаторов при отравлении не меняется и они содержат только кристаллическую фазу — платину.

Таблица 6

Изменение параметра кристаллической решетки платины в различных образцах катализатора до и после отравления

Содержание платины в катализаторе в %	a_{Pt} до отравления в Å	a_{Pt} после отравления в Å
0,37	4,09	4,020
0,62	3,998	3,914
1,41	3,910	3,890
3,21	3,880	3,850

* Рентгеноструктурные исследования катализаторов проведены доктором химических наук А. М. Рубинштейном, за что выражаем ему свою благодарность.

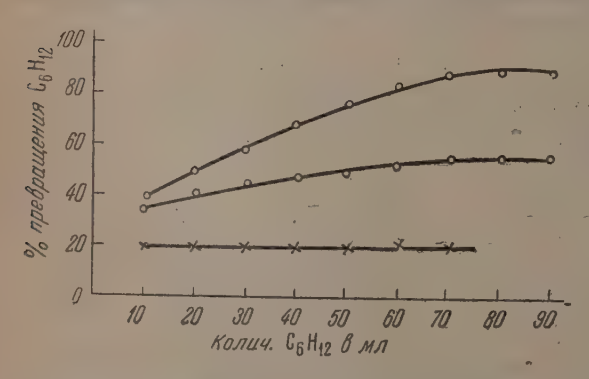
Результаты определения параметра кристаллической решетки платины в различных образцах приведены в табл. 6.

Приведенные данные показывают, что катализаторы с содержанием платины менее 1% имели расширенную решетку, что вообще характерно для катализаторов, содержащих твердый раствор водорода; его образование, видимо, явилось результатом частных условий; кроме того, ему должно было соответствовать в этих случаях распределение малого количества на большой поверхности угля. Сопоставление параметра решетки платины до и после отравления ясно показывает (в согласии с отсутствием посторонних линий на рентгенограммах), что отравление не является результатом образования химических соединений платины с ядом или твердого раствора этих соединений в платине. Результаты рентгеноструктурных определений хорошо согласуются с приведенными выше данными, характеризующими постоянство Q и изменение K_0 уравнения Аррениуса.

Таким образом, как структурные, так и кинетические данные указывают, что отравление протекает по механизму блокировки активных центров, а не хемосорбции.

Регенерация отравленных катализаторов

Эффективная регенерация отравленных катализаторов является весьма важной проблемой в практике гетерогенного катализа. Нас интересовал вопрос, насколько прочно удерживается сера на поверхности катализатора. Для решения этой задачи мы подвергли регенерации циклогексаном три платиновых катализатора на различных носителях, отравленных тиофеном. Циклогексан пропускался с объемной скоростью 0,65 л/л катализатора в час при 300° порциями по 10 мл. Полученные результаты представлены на фиг. 10. Как видно из кривых, платинированный уголь восстанавливает свою активность весьма быстро: уже после проведения 70 мл циклогексана его активность восстанавливается почти полностью.



Фиг. 10. Регенерация циклогексаном катализаторов, отравленных тиофеном: ○ — катализатор 1,41% Pt — на угле; средняя кривая — катализатор 1,0% Pt — на силикагеле; × — катализатор 1,08% Pt — на стекле

Платинированный силикагель также восстанавливает свою активность, но она не достигает первоначальной величины (84 %), и дальнейшее пропускание циклогексана не приводит к повышению его активности до первоначального уровня. Платина на пористом стекле практически не регенерируется. Различное поведение катализаторов (на разных носителях), отравленных одним и тем же ядом, при их регенерации весьма интересный факт, но причины этого различия еще не вполне ясны и требуют дальнейшего исследования.

ВЫВОДЫ

1. Изучено отравляющее действие сернистых соединений на дегидрирующие катализаторы с различным содержанием мелкодисперсной платины на носителе. Показано, что их действие равноценно действию эквивалентного количества сероводорода.

2. Установлено, что характер отравления катализатора практически не зависит от строения молекулы сернистого соединения. Серусодержащие вещества, повидимому, разлагаются на катализаторе с образованием сероводорода с приблизительно одинаковой скоростью.

3. Показано, что количество органически связанной серы, потребное для отравления катализаторов, пропорционально количеству платины, содержащейся в катализаторе.

4. Установлено, что количество серы, необходимое для подавления активности катализаторов на 70—80%, составляет 6—7% от веса платины, отложенной на носителе.

5. Показано, что катализаторы на разных носителях, отравленные одним и тем же ядом, регенерируются по-разному.

6. Экспериментально показано, что энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексана как на свежих, так и на отравленных катализаторах остается постоянной. Величина предэкспоненциального члена уравнения Аррениуса для отравленных катализаторов уменьшается более чем в 10 раз, по сравнению с его величиной для свежеприготовленных катализаторов. Эти данные, так же как и структурные определения, указывают, что отравление платиновых катализаторов протекает по механизму блокировки активных центров.

Институт органической химии Академии Наук СССР

Поступило 10. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Baccaredda, Handbuch der Katalyse, Bd. VI, Heterogene Katalyse. III. Vergiftung der Kontakte, Wien, 1943, стр. 235—296.
2. С. Беркман, Д. Моррелл и Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, кн. 1, М.—Л., 1949, стр. 382.
3. В. П. Камзолкин и В. Д. Лившиц, ЖПХ **14**, 1225 (1937); И. Е. Ададуров и М. А. Гушинская, ЖПХ **5**, 722 (1932).
4. Н. Д. Зелинский, Техн.-эконом. вестник 5, 854 (1925); Избранные труды, т. 2, М.—Л., 1941 стр. 7.
5. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Ber. **59**, 156 (1926).
6. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 89 (1947).
7. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН **67**, 287 (1949).
8. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова, ДАН **76**, 551 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 659 (1950); ДАН **74**, 955 (1950).
9. А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, ДАН **61**, 285 (1948); А. М. Рубинштейн, Сборник «Проблемы кинетики и катализа», вып. 6, Изд. АН СССР, Москва, 1949, стр. 127.
10. Н. Д. Зелинский, И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 467 (1937); Н. Д. Зелинский, Избр. труды, т. 1, М.—Л., стр. 600.
11. Н. Д. Зелинский и Е. М. Шахназарова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3—4, 571 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

Н. П. КЕЙЕР

ВЫЯСНЕНИЕ РОЛИ РАЗЛИЧНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ

СООБЩЕНИЕ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРИ ПОМОЩИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ИЗОТОПНОГО МЕТОДА

Разработанный Кейер и Рогинским [1—4] дифференциальный изотопный метод дал возможность однозначно доказать реальность существования неоднородности активных адсорбционных центров по энергиям активации и теплотам адсорбции для ряда типичных катализаторов и адсорбентов. Это позволило сделать однозначный выбор между «отталкиванием и неоднородностью» при истолковании кинетических и равновесных изотерм, отличных от тех, которые имеют место для однородной поверхности.

Экспериментальное доказательство существования неоднородности активной поверхности имело принципиальное значение для теории адсорбции и катализа. Вместе с тем, для контактов с доказанной неоднородной поверхностью предстояло решить еще более трудную и столь же принципиальную задачу — оценки степени фактического участия в каталитическом процессе адсорбционных центров с разными теплотами адсорбции и разными энергиями активации. Несмотря на принципиальное значение решения этой задачи для познания глубокого механизма катализа, а также для построения теории скоростей каталитических процессов, она оставалась нерешенной из-за отсутствия прямого метода исследования. Дифференциальный изотопный метод в сочетании с изучением статистики активных центров и кинетики реакции дает все необходимые средства для изучения этого вопроса.

В данной работе изложены результаты исследования роли различных активных центров для адсорбции ацетилена на металлическом никеле в каталитических реакциях гидрирования и метанообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование роли различных адсорбционных центров в каталитических реакциях при помощи дифференциального изотопного метода производится в адсорбционном слое. Последовательно друг за другом адсорбируются две порции газа, одна из которых мечена стабильным или радиоактивным изотопом. Если изучается реакция типа $2ABC \to AB + C + A + BC$, то вслед за адсорбцией производится десорбция небольших порций газа. Каждый из компонентов десорбируемого газа анализируется на содержание изотопа. По содержанию изотопа можно судить, из какой адсорбированной доли газа выделился исследуемый компонент. Эти опыты дают возможность качественно судить, на каких активных центрах и в каком направлении происходит реакция. При изучении реакций типа $A + B \to AB$ также производится адсорбция одного из компонентов реакции в виде двух порций, одна из которых мечена. Затем этот катализатор приводится в контакт с небольшими порциями второго компонента. В результате взаимодействия в газовую фазу выделяются продукты реакции,

которые анализируются на содержание изотопа. По содержанию изотопа судят, с молекулами какой порции адсорбированного газа прореагировали молекулы второго компонента. Зная зависимость изменения энергии активации адсорбции от заполнения, судят о том, на каких адсорбционных центрах произошла каталитическая реакция. Изменение энергии активации от заполнения находится из адсорбционных измерений.

1. Методика работы

Изучался металлический никель, приготовленный по способу Бага и Егупова выщелачиванием 50%-ного сплава никеля с алюминием *. Поверхность этого образца никеля, найденная из изотермы адсорбции бензола, составляла 15±1 м²/г. Перед опытом навеска катализатора подвергалась тренировке: обезгаживанию при температуре 300°, восстановлению водородом при той же температуре (так как поверхность даже при хранении этого катализатора под слоем воды частично окисляется) и окончательному обезгаживанию при 500° до прекращения газовыделения при давлении 10^{-5} мм рт. ст.

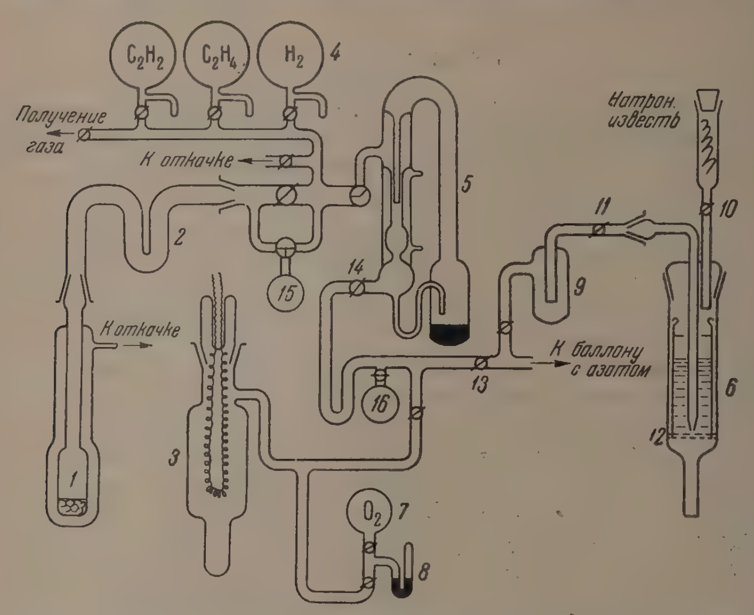
Обычный ацетилен готовился из химически чистого карбида кальция и очищался многократным фракционированием в вакуумной установке. Меченый C^{14} ацетилен получался из меченого карбида бария. Меченый карбид бария синтезировался нагреванием карбоната бария в присутствии магния по способу, предложенному Макуэне [5]. Нами был установлен температурный режим этой реакции, обеспечивающий 75—85%-ный выход ацетилена в расчете на углерод. Обычный этилен готовился дегидратацией этилового спирта на катализаторе. Водород и кислород получались электролитически и очищались от следов кислорода и водорода сжиганием последних на палладированном силикагеле.

Содержание изотопа C^{14} определялось по излучению образцов карбоната бария. Для измерения излучения образцов карбоната бария применялся торцовый счетчик со слюдяным окошком толщиной 4 мг/см². Измеряемые образцы наносились на круглый бумажный фильтр диаметром 2 см. Излучение образцов сравнивалось с излучением стандартных образцов, полученных точно в тех же условиях из исходного меченого ацетилена. Мягкость излучения C^{14} заставляет вносить поправку на самопоглощение в измеряемом образце. Для этой цели предварительно снималась градуировочная кривая зависимости удельной активности образцов карбоната бария, полученных из исходного меченого ацетилена, от веса осадка. Для определения содержания C^{14}, в любом углеродсодержащем газе, последний сжигался на раскаленной током платиновой нити в двуокись углерода, которая поглощалась затем раствором гидроокиси бария и осаждалась на фильтре в виде карбоната бария.

На фиг. 1 изображена установка, в которой производилось данное исследование. Часть *B* за кранами *14* и *13* служила для сжигания анализируемого газа и поглощения углекислоты. Перед введением анализируемого газа эта часть установки с присоединенным, как показано на фиг. 1, поглотителем *6* откачивалась до давления 10^{-5} рт. ст. Анализируемый газ переводился из объема реакционного сосуда *1* в объем для сжигания при помощи специального диффузионного ртутно-конденсационного насоса *5*. Кислород для сжигания вводился из колбы *7*, давление его контролировалось по манометру *8*. Кислород всегда вводился в избытке по сравнению с необходимым количеством для сжигания. Образовавшийся углекислый газ вымораживался в отростке прибора для сжигания, затем переводился в ловушку *9*. Из ловушки *9* углекислый газ выдувался током азота, очищенного от CO_2, в поглотитель *6*, устройство которого ясно из фиг. 1.

* Пользуюсь случаем принести благодарность Г. В. Исагулянц за предоставление данного катализатора в наше распоряжение.

По окончании продувания краны *10* и *11* закрывались и баритовая вода медленно отсасывалась через фильтр, при этом осадок карбоната бария оставался на фильтре. Фильтр с осадком перед измерением β-излучения сушился до постоянного веса. Суммарная погрешность определения удельного β-излучения в основном определялась погрешностью в определении веса осадка *, так как погрешность при измерении β-излучения на счет-



Фиг. 1. Схема установки: *1* — реактор; *2* — ловушка; *3* — прибор для сжигания анализируемого газа; *4* — колбы для хранения газов; *5* — ртутный диффузионный насос; *6* — поглотитель, *7* — колба, *8* — манометр, *9* — ловушка, *10—14* — краны, *15—16* — манометры Мак-Леода

чике, увеличением длительности счета, могла быть сделана сколь угодно малой. Таким образом, в зависимости от веса осадка менялась точность, с которой определялась удельная активность. Для осадков с весом от 0,5 мг и ниже она составляла от ±20% измеряемой величины и выше. Для осадков в 1 мг ±10%, 5 мг ±2%.

Анализ газа. Содержание ацетилена в смеси с этиленом и этаном определялось по адсорбции его на специально приготовленной активной закиси никеля. На закиси никеля, приготовленной пиролитическим разложением хорошо отмытого карбоната никеля, в условиях большого пересыщения, адсорбировался с большой скоростью ацетилен и во много раз медленнее этилен. Адсорбция этилена могла быть подавлена совсем прогревом закиси никеля в вакууме при 400° в течение 3—4 час. Давление ацетилена после разделения не превышало 10^{-4} мм рт. ст. Разделение этилена и этана, в ряде проверочных опытов, производилось дополнительно при помощи поглощения раствором $HgSO_4$ в серной кислоте. Этот раствор нацело поглощал этилен и совсем не поглощал этан.

2. Изучение активной поверхности при помощи дифференциального изотопного метода

В отличие от этилена, который не адсорбировался в заметных количествах на нашем катализаторе, ацетилен активированно адсорбировался при комнатной температуре и ниже в заметных количествах. Адсорбция аце-

* Погрешность в определении веса осадка связана с различной степенью влажности измеряемых образцов в силу их гигроскопичности. Содержание влаги колебалось в пределах 0,50—0,1 мг.

тилена изучалась в статических условиях в вакуумной установке. Методика работы, изложенная ранее [6—7], оставалась без изменения. Первые же опыты показали, что только часть ацетилена адсорбируется обратимо. На необратимую адсорбцию в зависимости от активности исследуемого образца идет разное количество ацетилена. На образце никеля, загружавшемся в реактор во влажном состоянии, до 40% поверхности адсорбируют ацетилен необратимо. На образце катализатора, который отличался от предыдущего тем, что он был высушен предварительно в токе азота, необратимо адсорбированный ацетилен занимал только ~10 % поверхности, суммарная адсорбция на нем также была значительно ниже. Поверхности обоих образцов, найденные из равновесных изотерм адсорбции бензола, близки по величине.

При изучении десорбции адсорбированного при комнатной температуре ацетилена при температуре выше 150°, наряду с ацетиленом, происходит выделение метана и водорода. В период адсорбции ацетилена выделения водорода не наблюдалось. В специально поставленном опыте был подведен баланс десорбированного при нагреве до 500° газа на содержание ацетилена, метана и водорода. Около 30% ацетилена десорбировалось без изменения, остальные 70% адсорбировались необратимо. Часть углерода адсорбированного ацетилена, ~14%, пошла на образование метана, остальной ацетилен распадается с выделением водорода.

Для выяснения, однородны или неоднородны активные центры на поверхности нашего катализатора, были поставлены опыты с применением дифференциального изотопного метода. На оттренированной, как описано ранее, навеске катализатора были адсорбированы две порции ацетилена: первая порция обычного ацетилена в размере 1,267 мл/г и вторая меченого ацетилена в размере 0,148 мл/г. Первая составляла 90%, вторая 10% от всего адсорбированного количества. По окончании адсорбции реакционный сосуд откачивался в течение 2 мин. до давления 10^{-4} мм рт. ст., после чего производилась десорбция простым поднятием температуры с одновременным эвакуированием десорбирующегося газа из реактора в объем *B* при помощи насоса *5* (фиг. 1), обеспечивающего разрежение над катализатором 10^{-4} мм рт. ст. В десорбированной при нагревании до 55° порции ацетилена, составлявшей менее 3% от адсорбированного количества, удельная активность имела только 3±0,5% от удельной активности исходного, меченого ацетилена, адсорбированного в качестве второй порции. Это означает, что десорбция, в основном, на 97% происходила из первой адсорбированной порции. Дальнейшие порции газа, содержащие метан и водород, не анализировались.

Этот опыт показал, что поверхность неоднородна, так как в случае однородной поверхности десорбция любой молекулы, адсорбированной из первой порции и из второй, была бы равновероятна,—и в десорбированном газе и ацетилене и метане должно было бы быть ~10% углерода меченого ацетилена. Мы видим, что найденное содержание меченого ацетилена отличается от среднего более чем в 3 раза. Десорбция в основном на 97% происходила из первой адсорбированной порции. Для неоднородной поверхности это означает отсутствие простой связи между энергией активации адсорбции и десорбции.

Результаты дальнейших опытов с применением меченого ацетилена подтвердили это предположение.

Дальнейшие опыты были предприняты с целью выяснения роли различных адсорбционных центров в катализе. Опыты проводились в следующем порядке: на оттренированной поверхности адсорбировалось последовательно две, иногда три порции меченого и обычного ацетилена в различной последовательности; обычно первая порция адсорбировалась полностью, вторая порция адсорбировалась медленнее и часто адсорбция ее прерывалась удалением газа, находящегося в объеме, откачкой в течение 1—2 мин.

Первая порция продуктов гидрирования снималась с поверхности при комнатной температуре приведением катализатора с адсорбированным ацетиленом в контакт с водородом. Водород вступает во взаимодействие с адсорбированным ацетиленом, в результате которого в объем выделяются молекулы этана и этилена, адсорбция которых на данном образце никеля в первом случае отсутствует, а во втором—ничтожно мала. Наряду с расходом водорода на гидрирование значительная часть водорода адсорбируется, не приводя к гидрированию.

Анализ прогидрированного газа показал, что в этих условиях, при избытке водорода, получается главным образом этан (85—90%). Отмечено, что содержание этилена в первой прогидрированной порции газа ниже, чем в последующих. Весь адсорбированный ацетилен, способный гидрироваться, гидрировался уже при комнатной температуре. В газе, десорбировавшемся с катализатора, при повышении температуры до 200° в присутствии водорода, обычно не было этана и этилена. В газе присутствовал метан, а также в небольших количествах ацетилен, который в этих условиях не гидрировался. Для того чтобы быть уверенным, что гидрирование происходит на тех активных центрах, на которых произошла адсорбция и отсутствует гидрирование ацетилена, десорбировавшегося в газовую фазу на каких-то других активных каталитически центрах, в ряде опытов, по окончании адсорбции, перед впуском водорода производилась длительная десорбция ацетилена при комнатной температуре посредством вымораживания его в специальной ловушке.

Все снятые описанным выше способом порции газа анализировались на содержание C^{14}. Этан и этилен анализировались вместе. Содержание изотопа C^{14} дает возможность определить долю каждой из последовательно адсорбированных порций ацетилена в образовании исследуемого углеводорода. Анализом установлено, что при невысоких заполнениях поверхности до 30% обмен между адсорбированными молекулами ацетилена первой порции с молекулами ацетилена, находящимися в газовой фазе, из второй порции отсутствует; при более высоких заполнениях он имеет место в незначительной степени (до 5%). В табл. 1 представлены результаты опытов, проведенных на образцах металлического никеля, загруженных в реактор во влажном состоянии*.

Первые же опыты показали, что не все адсорбционные центры являются каталитически активными для реакции гидрирования. Если бы все адсорбированные молекулы могли вступать в реакцию на равных правах, то содержание радиоактивного изотопа C^{14} в любой из порций этана, полученных гидрированием, равнялось бы среднему содержанию этого изотопа в адсорбированных порциях ацетилена; между тем, оно всегда отличалось от среднего. Так, например, в опыте 12 на навеске катализатора 0,65 г было адсорбировано две порции ацетилена. Первая порция обычного ацетилена в количестве 2,81 мл составляла 46% покрытия всей поверхности (площадь молекулы ацетилена принималась в этих расчетах $6{,}0 \cdot 10^{-16}$ см^2). Вторая порция меченого ацетилена в количестве 1,23 мл составляла 20% покрытия поверхности. Среднее содержание меченого ацетилена на поверхности составляло 30%.

В этом опыте, после одноминутной откачки до давления 10^{-4} мм рт. ст. по окончании адсорбции, в реактор впускался водород. Образовавшийся этан и десорбировавшийся ацетилен вымораживались в ловушке, погруженной в жидкий азот. После удаления водорода и разделения газа этан переводился в сосуд для сожжения. Содержание C^{14} в этой порции газа составляло 57 ± 2% от его количества в исходной порции меченого ацетилена. Следовательно, в этой порции этана содержится 43% прогидрированных молекул обычного ацетилена первой адсорбированной порции

* Катализатор вследствие пирофорности обычно хранится под слоем воды.

Таблица 1

№ опыта	№ пробы	Содержание углерода меченого ацетилена в %	Газ	Температура в °C	Количество снятого углерода в %	Способ снятия	Условия адсорбции ацетилена
12	1	57±2	Этан+этилен	Комнатная	4,6	Гидрирование	Навеска 0,65 г
	2	Не анализировалась	То же	То же	0,76	»	I. Адсорбировано 2,81 см³ обычного ацетилена; заполнение поверхности 45,3%
	3	96±1	Ацетилен	120—150	—	Нагревание, $+H_2$	
	4	Не анализировалась	Метан$+H_2$	200	—	Нагревание	II. Адсорбировано 1,23 см³ меченого ацетилена; заполнение поверхности 19,8%
	5	»	То же	300	—	То же	
	6	3±0,3	»	400	—	»	Среднее содержание меченого ацетилена на поверхности 30%
13	1	40±1	Ацетилен	Комнатная	4,0	Десорбция	Навеска 0,65 г из опыта 12
	2	34±3	Этан++этилен	То же	2,4	Гидрирование	I. Адсорбировано меченого ацетилена 0,328 см³, 15,7% от всего адсорбированного
	3	60±1	Ацетилен	50—100	9—10	Десорбция	
	4	10±1	Метан$+H_2$	100—200	10	»	
	5	5±0,7	То же	200—380	8	»	II. Адсорбировано 1,142 см³ обычного ацетилена, 54,6%
	6	1±0,2	»	400	4	»	
	7	0	»	485	5	»	III. Адсорбировано 0,619 см³ меченого ацетилена, 28,2% от адсорбированного; среднее содержание меченого ацетилена 46%
	8	Не анализировалась	»	500	2	»	
14	1	24±1	Ацетилен	Комнатная	—	Десорбция 15 час.	Навеска 0,4796 г
	2	15±1	Этан++этилен	То же	—	Гидрирование 4 часа	I. Адсорбировано 0,92 см³ обычного ацетилена; заполнение поверхности 20%
	3	28±1	То же	»	—	Гидрирование 15 час.	II. Адсорбировано 1,019 см³ меченого ацетилена; заполнение поверхности 22,0%
	4	8±0,4	Ацетилен	20—175		Нагревание$+H_2$	III. Адсорбировано 0,545 см³ обычного ацетилена; заполнение поверхности 10%; среднее содержание меченого ацетилена 41%
15	1	37±1,6	Ацетилен	Комнатная	—	Десорбция	Образец из опыта 14. I. Адсорбировано 1,37 см³ меченого ацетилена
	2	20±2	Этан	То же	—	Гидрирование	II. Адсорбировано 0,224 см³ обычного ацетилена; среднее содержание меченого ацетилена 85,8%

и 57% второй. Всего в этой порции прогидрировалось 4,6% адсорбированного ацетилена.

Вторая порция водорода, приведенная в длительный контакт с катализатором, при комнатной температуре прогидрировала только 0,8 % адсорбированного ацетилена, который не анализировался. Третья порция газа снята при нагревании до 150° в присутствии водорода. Как показал анализ, в этих условиях десорбировался ацетилен. Ацетилен почти полностью (94 ± 1%) принадлежал ко второй адсорбированной порции меченого ацетилена. При дальнейшем повышении температуры (в отсутствие водорода) десорбировался исключительно неконденсирующийся (при —182°) газ. Анализ сжиганием показал, что этот газ состоит из метана и водорода. При более низкой температуре (150—200°) в нем преобладает метан; с ростом температуры увеличивается количество водорода. Почти полное отсутствие (3 ± 0,3%) радиоактивного углерода C^{14} в метане, десорбированном при 400°, свидетельствует о том, что он произошел из ацетилена первой адсорбированной порции.

Таким образом, в этом опыте обнаружилось три группы активных адсорбционных центров: 1) активные центры, где имеет место обратимая адсорбция ацетилена и не происходит гидрирования; 2) активные адсорбционные центры, на которых имеет место гидрирование; 3) активные адсорбционные центры, на которых образуются метан и водород.

Представлялось интересным уточнить характер активных центров, на которых образуется метан, принадлежат ли эти центры к наиболее активным, с минимальными энергиями активации адсорбции, или они обладают энергиями активации с промежуточными значениями. Для этой цели в опыте 13 вместо двух порций ацетилена было адсорбировано три: первая небольшая порция, 0,328 мл меченого ацетилена (~16% от всего адсорбированного), вторая 1,142 мл (54,6% от всего адсорбированного) обычного ацетилена и третья 0,619 мл (~30% от всего адсорбированного) меченого ацетилена. В этом опыте первая порция газа снималась в течение 170 мин. при комнатной температуре; при этом десорбировалось 4% от всего адсорбированного ацетилена. Всего десорбировалось 1,6% адсорбированного ацетилена третьей порции и 2,4% второй. После этого десорбция продолжалась при комнатной температуре еще 15 час. За это время не набралось порции газа, достаточной для анализа. Следующая порция газа снималась гидрированием при комнатной температуре. За 288 мин. прогидрировалось ~2,5% от адсорбированного ацетилена. В образовавшейся порции этана (со следами этилена) содержалось 34% прогидрированного меченого ацетилена третьей порции и 66% второй.

Как и в предыдущем опыте, при повышении температуры выше 100° выделяется ацетилен и метан с небольшим количеством водорода. Ацетилен и в этом случае имел более высокое содержание C^{14} по сравнению с содержанием его в этане. Анализ метана на содержание C^{14} показывает, что он образуется в основном за счет углерода второй порции адсорбированного ацетилена. Чем выше температура, тем ниже содержание C^{14} в метане; так, например, в метане, выделившемся в интервале температур 100—200°, содержится 10 ± 1% углерода меченого ацетилена; в следующих трех порциях, выделившихся при подъеме температуры до 500°, содержание его падает до нуля. Баланс десорбированного газа на содержание углерода показывает, что при подъеме температуры до 500° десорбировалось менее 50% углерода адсорбированного ацетилена. Вплоть до 500° углерод первой адсорбированной порции ацетилена не появился в десорбированном газе.

Из этого опыта ясно, что метан образуется на активных центрах с промежуточными, а не минимальными энергиями активации, причем эти значения ниже, чем для обратимо адсорбированного ацетилена, где происходит также и гидрирование. Из опытов 14 и 12 следует, что гидрирование на данном образце никеля имеет место на адсорбционных активных цент-

рах, соответствующих заполнению поверхности на 42—48%. При более высоком заполнении ацетилен адсорбируется обратимо, но в реакцию не вступает; при меньших заполнениях происходит образование метана. Ацетилен, адсорбированный на наиболее активных центрах в области малых заполнений, претерпевает превращение, в результате которого при нагревании выделяется водород и происходит образование связи углерода с никелем типа карбидной.

Таблица 2

№ опыта	№ пробы	Содержание углерода меченого ацетилена в %	Газ	Температура в °С	Способ снятия	Условия адсорбции ацетилена
6	1	25±2	Ацетилен	Комнатная	Десорбция	Навеска катализатора 0,5 г
	2	13±0,6	Этан	То же	Гидрирование	I. Адсорбировано 0,589 см³ меченого ацетилена, заполнение поверхности 12%
	3—4	Не анализировалась		Комнатная—100	Десорбция	II. Адсорбировано 0,196 см³ обычного ацетилена; заполнение поверхности 4%
	5	27±9	Метан+H_2	350	То же	
	6	46±1,5	То же	450	»	Среднее содержание меченого ацетилена 75%
7	1	14±0,8	Этан	Комнатная	Гидрирование	Навеска 0,5 г I. Адсорбировано 0,365 см³ меченого ацетилена; заполнение поверхности 8%
	2	11±1	То же	То же	То же	
	3	35±2	Метан	450	Десорбция	II. Адсорбировано 0,156 см³ обычного ацетилена; заполнение поверхности 3%. Среднее содержание меченого ацетилена 70%

В табл. 2 приведены результаты двух аналогичных опытов, проведенных на образце того же катализатора, с той разницей, что он перед загрузкой в реактор высушивался в токе азота. Целью опытов на этом образце было определить порядок величины энергий активации адсорбции ацетилена на гидрирующих центрах. Опыты проводились в том же порядке, как описанные выше. Загружалась навеска в 0,5 г, перед опытом она восстанавливалась водородом; в опыте 16 — при 450°, в опыте 17 — при 300° с последующим обезгаживанием, при той же температуре. Как видно из табл. 2, на этом образце катализатора в обоих опытах гидрируется, в основном, ацетилен второй адсорбированной порции. Заполнение поверхности здесь значительно ниже, чем в предыдущих опытах, это согласуется с более низкой адсорбционной активностью образца.

Опыты показали, что гидрирование на этом образце, в основном, происходит на активных центрах, соответствующих заполнению поверхности на 12—16%, с энергией активации, найденной из адсорбционных измерений, равной 15—16 ккал/мол.

3. Обсуждение результатов

Сумма изложенных выше опытов свидетельствует, что активная поверхность исследованного катализатора состоит из неоднородных по энергиям

активации и теплотам адсорбции активных центров, которые отличаются также и каталитической активностью. Мы наблюдали следующие превращения с адсорбированным на поверхности металлического никеля ацетиленом:

$$1.\ (C_2H_2)_{адс.} \rightarrow C_2H_2$$

$$2.\ 4\,(C_2H_2)_{адс.} \rightarrow 2CH_4 + (C_6)_{адс.}$$

$$3.\ (C_2H_2)_{адс.} \rightarrow (C_2)_{адс.} + H_2$$

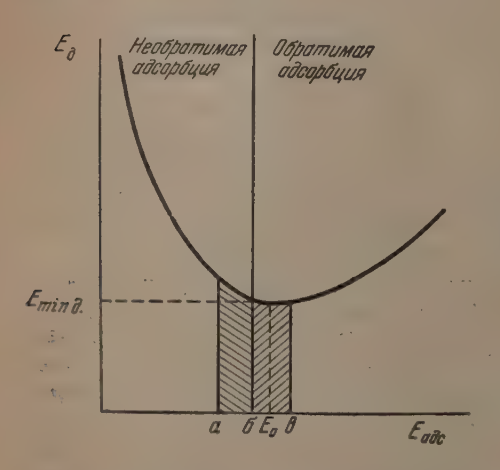
$$4.\ (C_2H_2)_{адс.} \xrightarrow{+H_2} C_2H_4$$

$$5.\ (C_2H_2)_{адс.} \xrightarrow{+2H_2} C_2H_6$$

Первые 3 процесса имели место при изучении десорбции адсорбированного при комнатной температуре ацетилена.

а) Обратимая адсорбция ацетилена. Адсорбируя на поверхности катализатора две порции ацетилена, одна из которых мечена C^{14}, мы наблюдали в первой десорбированной при комнатной температуре порции ацетилена в различных соотношениях ацетилен обеих адсорбированных порций. В следующей, десорбированной при повышенной температуре порции ацетилена соотношение обоих компонентов менялось в направлении увеличения содержания ацетилена из последней адсорбированной порции. В опыте № 13 в первой десорбированной при комнатной температуре пробе ацетилена содержится 40% ацетилена из последней адсорбированной порции. Во второй пробе ацетилена, снятой с поверхности при 50—100°, содержание ацетилена из последней адсорбированной порции увеличилось до 60 ± 1%. В опыте № 14 в первой десорбированной пробе ацетилена содержится 76% ацетилена из последней адсорбированной порции, а в пробе, снятой при 175°, содержится 92% из последней порции ацетилена.

Таким образом, десорбция начинается не с активных центров с максимальными $E_{адс.}$, на которых адсорбция имеет место в последнюю очередь,



Фиг. 2. Примерный вид зависимости энергии активации десорбции $E_{дес.}$ от энергии активации адсорбции $E_{адс.}$: области *аб* — метанообразующие центры, области *бв* — гидрирующие центры

а с более активных центров, соответствующих более низкому заполнению. Это свидетельствует о сложном виде зависимости между энергией активации адсорбции и десорбции. На фиг. 2 представлен один из возможных вариантов зависимости между $E_{адс.}$ и $E_{дес.}$, объясняющий наблюдаемые закономерности.

Минимальная энергия активации десорбции соответствует значению энергии активации E_0. При невысоких заполнениях, не достигающих

минимального значения энергии активации десорбции, десорбция начнется с активных центров с максимальными энергиями активации адсорбции; при заполнениях же, превышающих это значение, десорбция, независимо от степени заполнения, будет происходить в первую очередь с активных центров, характеризующихся значением $E_{\text{адс.}}$, равным E_0. В случае адсорбции двух порций ацетилена, одна из которых мечена C^{14}, соотношение меченого и обычного ацетилена в десорбированном газе будет определяться расположением границы адсорбции обеих порций по отношению к заполнению, соответствующему минимальному значению энергии активации десорбции. Если граница адсорбции лежит справа от заполнения, соответствующего $E_{\min\text{ дес.}}$, то в первой десорбированной порции ацетилена будет ацетилен первой адсорбированной порции; если слева, то из второй. Если граница находится вблизи от заполнения, соответствующего $E_{\min\text{ дес.}}$, то в первой десорбированной порции ацетилена и во всех последующих будет смешанный состав. При этом в силу пропорциональности $E_{\text{адс.}}$ логарифму заполнения (для экспоненциального типа функции распределения активных центров по $E_{\text{адс.}}$), в последующих десорбированных порциях ацетилена будет увеличиваться содержание ацетилена из адсорбированного в последней порции, что и наблюдается в действительности.

Посмотрим, насколько представленная зависимость отвечает опытным данным. Область обратимой адсорбции на активном образце лежит при заполнении 45%. В опыте 12 граница первой и второй (адсорбированных) порций ацетилена, из которых последняя мечена C^{14}, находится при заполнении 45%. В первой прогидрировавшейся пробе ацетилена, которая обычно мало отличается по содержанию C^{14} от первой десорбированной, содержится 57% ацетилена последней адсорбированной порции. Это означает, что граница адсорбции двух порций ацетилена в этом опыте лежит вблизи от заполнения, соответствующего минимальному значению энергии активации десорбции. Так как скорость десорбции определяется величиной энергии активации десорбции, то в следующих десорбированных долях газа, наряду с ацетиленом, адсорбированным на активных центрах с более высокими значениями энергии активации по сравнению с E_0, должен быть и ацетилен, адсорбированный на активных центрах с меньшими энергиями активации. Однако в области малых энергий активации имеет место необратимая адсорбция; здесь адсорбированная молекула ацетилена разрушается или вступает в реакцию раньше, чем она сможет десорбироваться в газовый объем. В силу этого обстоятельства в последующих десорбированных долях газа будет преобладать ацетилен, десорбированный с активных центров с высокими энергиями активации, т. е. из последней порции.

В опыте 12 в десорбированном при 120—150° ацетилене содержится 96% ацетилена из последней асорбированной порции. В опыте 14 граница адсорбции двух последних порций лежит при 42% заполнения, т. е. при более низком заполнении, чем то, которое соответствует $E_{\min\text{ дес.}}$. В соответствии с этим в десорбированной при комнатной температуре доле ацетилена содержится 75% ацетилена из последней адсорбированной порции, т. е. выше, чем в опыте 12. В пробе ацетилена, десорбированной при повышении температуры до 175°, как и в опыте 12, содержится 92% ацетилена из последней адсорбированной порции.

Таким образом, опытные данные согласуются с предполагаемой зависимостью между $E_{\text{адс.}}$ и $E_{\text{дес.}}$. С такого рода зависимостью мы уже встречались при исследовании кинетики десорбции активированно адсорбированного водорода на сахарном угле [8]. Там этот характер проступал еще резче, давая ряд аномалий в кинетике десорбции и приводя к «реликтовым зонам» при адсорбции на частично обезгаженном после адсорбции водорода угле. Заметим, что такая связь энергии активации адсорбции и десорбции может иметь место в том случае, когда функции распределения активных центров по энергиям активации и теплотам адсорбции не однотипны.

Это в свою очередь предполагает отсутствие постулированной рядом авторов линейной связи между энергией активации и теплотой адсорбции.

б) Для выяснения, является ли адсорбционный механизм гидрирования основным, определяющим процесс, нами были предприняты дополнительные измерения по кинетике гидрирования и адсорбции ацетилена. Результаты этого исследования дают основание считать, что адсорбционный механизм гидрирования в данном процессе является основным, а найденная группа гидрирующих центров в контакте с гидрирующейся смесью ведет реакцию гидрирования. Совокупность данных по исследованию активной поверхности дифференциальным изотопным методом с исследованием кинетики гидрирования адсорбции дает возможность сделать определенные выводы относительно механизма образования метана и механизма гидрирования, которые будут изложены во второй части этой статьи.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность С. З. Рогинскому за ценные советы и интерес, проявленный к работе.

ВЫВОДЫ

1. Активная поверхность никелевого катализатора неоднородна по энергиям активации адсорбции ацетилена.

2. Гидрирование ацетилена происходит на части обратимо адсорбирующих ацетилен адсорбционных центров. Эти центры занимают 4—6% поверхности на границе обратимой и необратимой адсорбций.

Образование метана происходит на активных центрах с более высокими теплотами адсорбции. Распад ацетилена с выделением водорода происходит на активных центрах с максимальными теплотами адсорбции.

3. Установлен нелинейный характер связи между $E_{\text{адс.}}$ и $E_{\text{дес.}}$.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
23. VI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta Phys. Chim. URSS 21, 519 (1946).
2. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ДАН 57, 157 (1947).
3. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 27 (1950).
4. Н. П. Кейер, Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу, Киев, Изд. АН УССР, 1950.
5. L. Maquenne, Ann. Chim. Phys. 28, 261 (1893).
6. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 96, 571 (1947).
7. Н. П. Кейер, ДАН 72, 1071 (1950).
8. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ЖФХ 23, 897 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

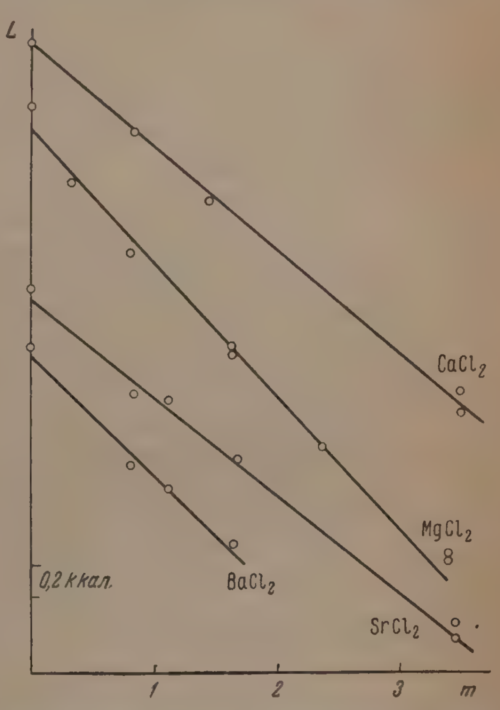
1952, № 4

О. Я. САМОЙЛОВ

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ИОНОВ Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Результаты, полученные в предыдущей работе [1] для однозарядных ионов, представлялось интересным распространить на двухзарядные ионы. Для исследования были выбраны ионы Mg^{+2}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{+2}. Измерялись интегральные теплоты растворения хлоридов этих катионов в водных растворах HCl.

В случае хлорида магния был применен гидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, который получен выдерживанием продажного препарата (ч. д. а.) в эксикаторе над 68 %-ной серной кислотой при температуре около 20°. Постоянство веса было достигнуто спустя 6 недель. Хлориды кальция, стронция и бария применялись в безводной форме. Обезвоживание хлоридов стронция и бария (х. ч.) производилось нагреванием их в смеси с х. ч. хлористым аммонием (для предотвращения гидролитического расщепления) до полного удаления NH_4Cl. Таким же способом был получен двухводный хлористый кальций. Последний обезвоживался расплавлением в платиновом тигле.



Интегральные теплоты растворения $MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ в водных растворах HCl

Навески солей для калориметрических опытов брались такими, что концентрация получаемых растворов (постоянная для каждой соли) составляла от 0,03 до 0,06 мол. соли на 50 мол. воды. Интегральные теплоты растворения измерялись в калориметре с изотермической оболочкой, температура которой поддерживалась равной $25 \pm 0{,}01°$. Методика измерения не отличалась от описанной нами ранее [2]. После взятия навесок $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ампула с солью всякий раз доводилась до постоянного веса выдерживанием в эксикаторе над 68%-ной серной кислотой, на что уходило 2—3 дня.

Результаты определения интегральных теплот растворения приведены в табл. 1 и представлены на фигуре. Концентрация кислоты m выражена в мол. HCl на 50 мол. воды, теплота растворения L — в ккал на моль соли.

Таблица 1

Интегральные теплоты растворения солей в водных растворах HCl при 25°

Растворяемая соль	Концентрация HCl в мол. на 50 мол. H_2O	Теплота растворения в ккал на моль соли
$MgCl \cdot 6H_2O$	0,00	+3,40
	0,32	+2,91
	0,81	+2,45
	1,63	+1,84
	1,63	+1,78
	2,37	+1,19
	3,40	+0,48
	3,40	+0,43
$CaCl_2$	0,00	+19,12
	0,84	+18,54
	1,70	+18,09
$CaCl_2$	3,51	+16,71
	3,51	+16,86
$SrCl_2$	0,00	+11,82
	0,84	+11,13
	1,12	+11,09
	1,68	+10,70
	3,46	+ 9,62
	3,46	+ 9,52
$BaCl_2$	0,00	+ 2,84
	0,81	+ 2,06
	1,12	+ 1,91
	1,65	+ 1,55*

* Измерения с другим препаратом $BaCl_2$ дали при этой концентрации значения L, равные +1,71 и +1,72 ккал/мол., однако для построения кривой были использованы опыты, относящиеся к одной серии.

Кривые на фигуре смещены по оси ординат (с сохранением одинакового масштаба). Теплоты растворения $BaCl_2$ приводятся только до концентрации HCl, равной 1,65, в связи с малой растворимостью хлористого бария в соляной кислоте. Точность отдельных измерений L составляет примерно 1%. Исключение представляют малые теплоты растворения в случае $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

В табл. 2 приведены значения β (кал/мол. 1 m) для исследованных солей ($\beta = -\frac{\Delta L}{\Delta m}$; $\frac{\Delta L}{\Delta m}$ найдены из экспериментальных данных по способу наименьших квадратов).

Таблица 2

Значения β для исследованных солей

Соль	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
β	897	666	636	780

Поскольку рассматриваемые ионы двухзарядны, то для нахождения координационных чисел по уравнениям (2) или (3) [1] следует величины β для солей делить пополам. В самом деле, уравнение (2), например для $CaCl_2$, напишется:

$$K\left(\frac{2n_{Ca^{2+}}}{r_{Ca^{2+}}+1,38} - \frac{2n_{Cl^-}}{r_{Cl^-}+1,38}\right) = \beta; \tag{1}$$

2 в первом члене связано с зарядом Ca^{2+}, а во втором с тем, что моль растворяемой соли дает два г-иона Cl^-. Разделив уравнение (1) пополам, видим, что координационные числа двухзарядных ионов находятся так же, как и однозарядных, с той только разницей, что вместо β берется $\beta/2$.

$$K\left(\frac{n_{Ca^{2+}}}{r_{Ca^{+2}}+1,38} - \frac{n_{Cl^-}}{r_{Cl^-}+1,38}\right) = \frac{\beta}{2}. \tag{1'}$$

Прежде всего следует отметить, что координационное число иона Mg^{2+} в водных растворах практически равно координационному числу иона Li^+: для $MgCl_2$ $\beta/2=448$, для $LiCl$ $\beta/2=465$ [1] (различаются примерно на 4%). Это связано, повидимому, именно с равенством координационных чисел в растворе, а не просто с равенством кристаллохимических радиусов (электростатическая эквивалентность Li^+ и $^1/_2$ Mg^{2+}).

Естественное предположение, которое могло бы быть выдвинуто, состоит в том, что ионы Li^+ и Mg^{2+} в водных растворах имеют координационное число 6 — максимально возможное в связи с отношением радиуса этих ионов и молекулы воды. Однако было показано [1], что верхний предел возможного значения координационного числа иона Li^+ равен 4,23 в связи с чем высказанное предположение отпадает*. Здесь, повидимому, проявляется большая близость ряда свойств ионов Li^+ и Mg^{2+} в водных растворах.

Принимая $K = 1{,}17\cdot10^3$ и $n_{Cl^-}=4{,}4$ [1], из значений $\beta/2$ для хлоридов можно найти координационные числа в водных растворах при 25° ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}. Эти числа (n) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Координационные числа в водных растворах (n) и ρ' для ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} при 25°

Ион	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
n	3,8	4,0	4,4	4,8
ρ'	0,065	0,054	0,050	0,048

Координационные числа ионов в водных растворах возрастают от иона Mg^{2+} к иону Ba^{2+}. Между тем энергии гидратации этих ионов, как известно, от Mg^{2+} к Ba^{2+} убывают. Этим подчеркивается существенное различие между определяемыми координационными числами ионов и так называемыми гидратационными числами. Вычисляя, однако, поверхностную плотность расположения молекул воды в первом координационном слое ионов ρ' [1], предложенную ранее в качестве меры гидратации, видим, что от иона Mg^{2+} к иону Ba^{2+} ρ' убывает, оставаясь больше ρ'_{H_2O}**. Этого и следовало ожидать, так как рассматриваемые ионы гидратирующиеся.

Так же как и в случае рассмотренных ранее ионов Li^+, Na^+, K^+, Cl^-, Br^- и J^-, координационные числа близки к среднему координационному числу молекул воды в воде. Следует заключить, что структура воды имеет определяющее значение для строения разбавленных водных растворов электролитов.

Изменение ионами структуры воды связано, во-первых, с появлением в воде частиц с радиусом, отличным от радиуса молекулы воды, во-вторых, с различием координационного числа иона и молекулы воды (если бы это различие наблюдалось) и, в-третьих, с переориентацией ближайших к иону молекул воды. Естественно, что из перечисленных факторов энергетически наиболее существенным является второй, так как влияние изменения координационного числа распространяется на большие расстояния. Оказалось, что если изменение координационного числа и имеет место, то в весьма незначительной мере.

Ионам могли бы быть свойственны координационные числа ~ 6, что соответствовало бы размещению ионов в пустотах структуры воды. Однако такие координационные числа не обнаруживаются. Если учесть, что ионы переориентируют ближайшие к ним молекулы воды, это и понятно: в пустотах структуры воды, ограниченных 6 молекулами, переориентация больше, чем в положениях, соответствующих молекулам воды. С о -

---

* Это подтверждается при оценке координационного числа иона Be^{2+} в водных растворах.

** Напомним, что при 25° $\rho'_{H_2O}=0{,}044$ Å^{-2} [1].

стояние исследованных ионов в разбавленных водных растворах в смысле окружения молекулами воды соответствует наименьшему изменению структуры воды.

Сделанный общий вывод согласуется с результатами рентгенографического исследования водных растворов LiCl, LiBr и RbBr, выполненного Беком [3]. Этим автором было обнаружено, что на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей растворами LiBr и RbBr, концентраций, соответственно, 4,0 и 2,58 мол. на литр раствора, превалирует главный максимум рассеяния чистой воды. Так как при указанных концентрациях рассеяние ионами значительно превосходит рассеяние водой, то из этого, согласно Беку, следует, что ионы в исследованных растворах расположены подобно молекулам воды, т. е. распределены в структуре воды, как бы «замещая» ее молекулы. Говорить о замещении молекул воды можно, конечно, только с оговоркой: ионы переориентируют ближайшие молекулы воды, а относительная ориентация молекул (ориентация тетраэдрически расположенных отрицательных и положительных полюсов молекул) является определяющим обстоятельством для структуры воды. Проводить здесь аналогию с твердыми растворами замещения вряд ли возможно. Отметим, что Бернал и Фаулер [4] на основании расчета энергий координации ионами молекул воды раствора, а также Эли и Эванс [5] принимали координационные числа двухзарядных ионов равными 6.

Что касается строения концентрированных растворов, то по результатам Бека [3] для LiCl и LiBr строение весьма концентрированных растворов (например 13 мол. LiCl на литр раствора) подобно строению соответствующей водной соли (гидрата), т. е. молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуры соли. Вывод Бека имеет, вероятно, общее значение. К такому же выводу приходят Матье и Лоунсбюри на основании изучения спектров комбинационного рассеяния света концентрированными водными растворами ряда нитратов [6].

Возникает вопрос, каким образом осуществляется переход между этими двумя случаями (структурой разбавленных и концентрированных растворов)? Возможен непрерывный переход [6]*. Однако работами Данилова и сотрудников установлено существование для ряда жидких растворов эвтектической структуры. Так, изучение рассеяния рентгеновских лучей расплавами металлов, дающих эвтектические диаграммы состояния, привело к выводу о существовании в них группировок со структурой одного и другого компонента [7]. Наличие таких группировок установено также для раствора ацетон — вода [8]. Очевидно, в ряде случаев жидких систем, состоящих из частиц A и B, комбинации AA и BB оказываются энергетически более выгодными, чем комбинации AB [9].

Эвтектической структурой в этом смысле, вероятно, обладают в некоторых областях температур и концентраций и водные растворы электролитов. При изменении концентрации вплоть до некоторых ее значений, зависящих от температуры, структура растворов, вероятно, остается подобной структуре компонентов (разбавленных — структуре воды, концентрированных — структуре твердого гидрата). Эти структуры только постепенно искажаются [10]. Дальнейшее изменение концентрации ведет к появлению эвтектической структуры.

На существование такого рода отношений, повидимому, указывают результаты исследования зависимости от температуры интенсивности рассеяния рентгеновских лучей растворами NaCl и LiCl (состава, близкого к эвтектическому), выполненного Даниловым и Неймарком [11]: при низких температурах у этих растворов наблюдается восстановление второго максимума кривой интенсивности рассеяния водой, при комнатных температурах едва заметного. Это может быть, по мнению авторов,

* Непрерывный переход осуществляется при слишком низких температурах.

объяснено появлением при низких температурах неоднородностей концентрации раствора, причем области, обогащенные водой, приобретают структуру воды.

ВЫВОДЫ

1. В калориметре с изотермической оболочкой измерены интегральные теплоты растворения $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ в водных растворах HCl ряда концентраций при 25°.

2. Предложенным ранее способом найдены координационные числа в водных растворах ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}; они близки к 4 и возрастают от иона Mg^{2+} к иону Ba^{2+}. Средняя плотность расположения молекул воды вокруг ионов от иона Mg^{2+} к иону Ba^{2+} убывает.

3. Структура воды имеет определяющее значение для структуры разбавленных водных растворов электролитов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
1. XI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 398 (1952).
2. А.Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 337, (1950).
3. J. Beck, Phys. Z. 40, 474 (1939).
4. Д. Бернал и Р. Фаулер, УФН 14, 586 (1934).
5. D. Eley, M. Evans, Trans. Faraday Soc. 34, 1093 (1938).
6. J. P. Mathieu, M. Lounsbury, C. r. 229, 1315 (1949).
7. В. И. Данилов и И. В. Радченко, ЖЭТФ 7, 1158 (1937).
8. В. И. Данилов, А. М. Зубко и А. И. Данилова, ЖЭТФ 19, 243 (1949).
9. В. И. Данилов, Изв. АН СССР, серия физ. 5, 30 (1941).
10. G. W. Stewart, J. Chem. Phys. 7, 869 (1939).
11. В. И. Данилов и В. Е. Неймарк, Phys. Z. Sow. 10, 673 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

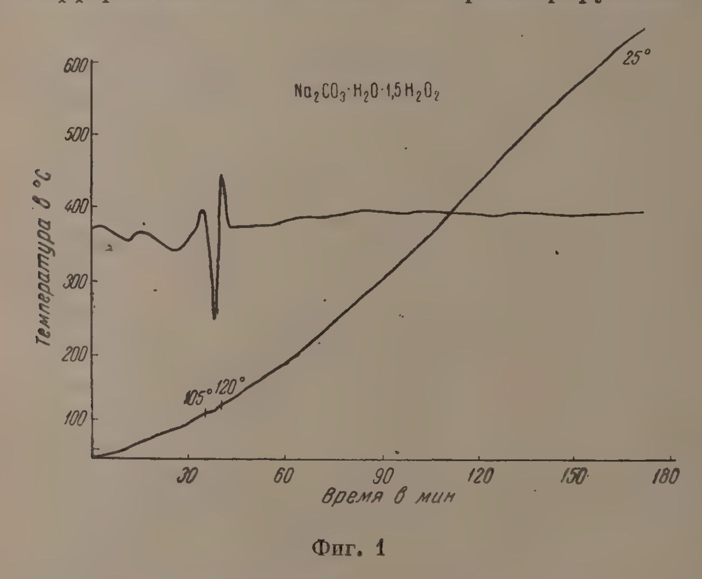
С. З. МАКАРОВ и В. Н. ЧАМОВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 2. ТЕРМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ДЕГИДРАТАЦИЯ ПЕРГИДРАТОВ УГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ

В предыдущей работе [1] при изучении системы $Na_2CO_3—H_2O_2—H_2O$ было показано, что в пределах изученных температур 0—20° продуктами взаимодействия перекиси водорода с углекислым натрием вполне достоверными являются фазы: $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 1{,}5H_2O_2$; $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$ и $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$.

Полученные образцы этих соединений были подвергнуты термическому анализу с дифференциальной записью на регистрирующем пирометре



Фиг. 1

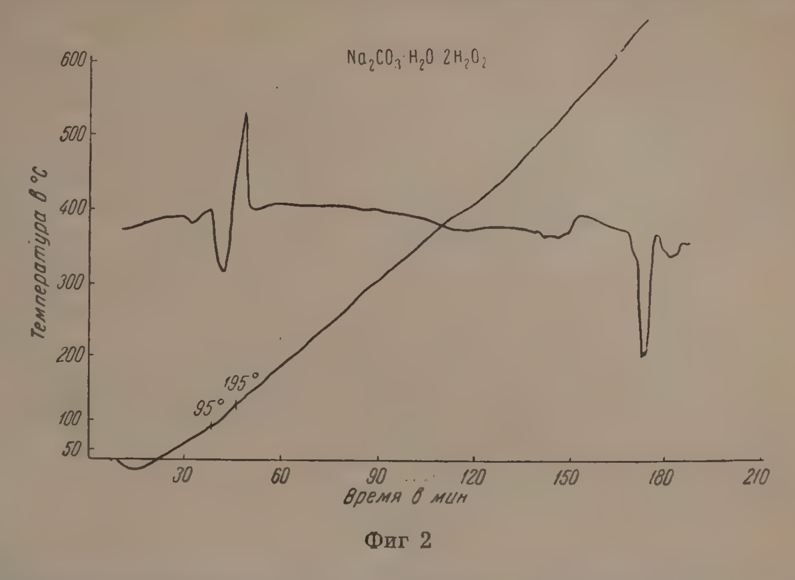
системы Н. С. Курнакова. Кривая нагревания $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 1{,}5H_2O_2$ (фиг. 1) характеризуется наличием двух эффектов: эндотермического — при 105° и экзотермического при 120°. Эндотермический эффект соответствует дегидратации и образованию безводного пергидрата, а экзотермический—разложению безводного пергидрата с выделением кислорода.

Произведенные анализы исходного соединения и того же соединения, взятого при нагревании в интервале температур 105—110° и при 120°, дали следующие результаты (см. табл.).

Вещество	Содержание в %		
	в исходн. соединении	при 105—110°	при 120°
Na_2CO_3	62,75	75,75	99,95
H_2O_2	30,32	22,14	—
H_2O	6,93	2,11	1,0

Таким образом, сначала идет процесс обезвоживания, а затем термического разложения кристаллизационной перекиси водорода.

Для соединения $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$ с большим количеством химически связанной перекиси водорода, кривая нагревания (фиг 2) аналогична



Фиг 2

и характеризуется эндотермическим эффектом при 95° и экзотермическим — при 125°. Начальный состав в %:

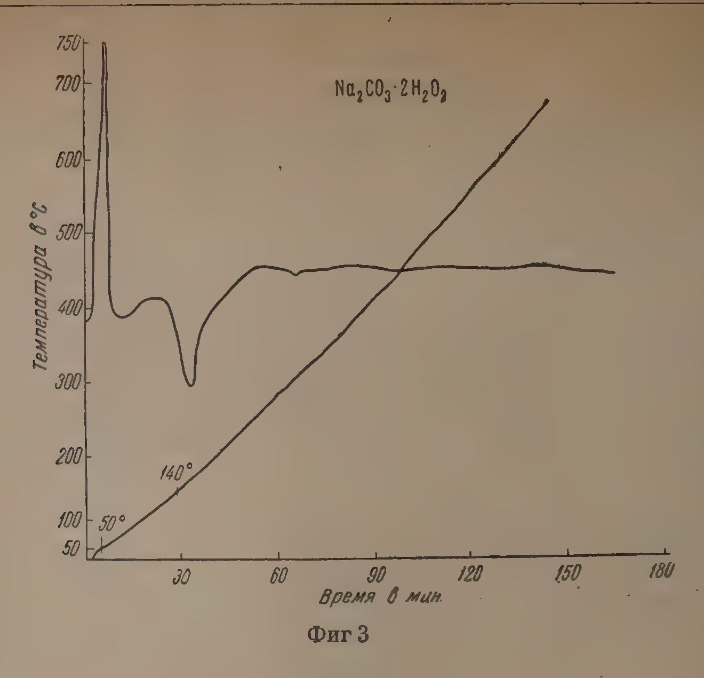
Na_2CO_3 . . . 55,32
H_2O_2 36,38
H_2O 8,30

Характер полученных кривых нагревания указывает пути получения безводных пергидратов углекислого натрия из тех же соединений, содержащих кристаллизационную воду, а именно их дегидратацией при температуре ниже экзотермического разложения, и подтверждает сделанное ранее заключение о типе перекисных соединений как соединений пергидратных.

Действительно, применив соответствующее нагревание и, в целях ускорения процесса, вакуум ~8—10 мм рт. ст., можно получить безводные пергидраты углекислого натрия состава: $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$ и $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$.

Состав	Содержание в %		
	Na_2CO_3	H_2O_2	H_2O
Исходный $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 1,5H_2O_2$	62,75	30,32	6,93
	60,57	29,15	10,28
Дегидратированный $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$	68,18	32,30	—
Теоретический $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$	67,42	32,44	—
Исходный $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$	55,32	36,38	8,30
Дегидратированный $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$	60,33	40,52	—
Теоретический $Na_2CO_2 \cdot 2H_2O_2$	61,00	39,00	—

Дегидратированный пергидрат состава $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$ на кривой нагревания (фиг. 3) показал резко выраженный экзотермический эффект при 50°, соответствующий выделению кислорода, и последующий эндотермический эффект при 140°.



Фиг 3

ВЫВОДЫ

1. Термические кривые нагревания с дифференциальной записью на регистрирующем пирометре для пергидратов состава: $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 1{,}5H_2O_2$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$ характеризуются наличием двух последовательных эффектов: эндотермического, связанного с дегидратацией, и экзотермического, соответствующего выделению кислорода при термическом распаде пергидрата.

2. Применяя для указанных пергидратов углекислого натрия, полученных обработкой углекислого натрия водным растворами перекиси водорода, дегидратацию в вакууме, можно легко получить соответствующие безводные пергидраты: $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$ и $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$; при этом обезвоживание не затрагивает присоединенную перекись водорода.

Лаборатория перекисных соединений
Академии Наук СССР

Поступило
4. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и В. Н. Чамова, Изв. АН СССР, ОХН. № 3, 255 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

А. Д. ПЕТРОВ и В. Ф. МИРОНОВ

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИЙГАЛОИДАЛКИЛОВ С β-СИЛИКОГАЛОГЕНИДАМИ *

β-силикогалогениды ($\geq Si-C-C-X$) по своему строению и поведению в химических реакциях близки к β-галогенидам разнообразных металлоорганических соединений ($M-C-C-X$), которые детально были изучены Несмеяновым с сотрудниками [1]. Как было показано этими исследователями, одно из типичных соединений этого ряда, так называемый комплекс Бигинелли ($ClHgCH=CHCl$), может под влиянием одних реагентов, например C_6H_5MgBr, распадаться с образованием исходных продуктов ацетилена и сулемы, при воздействии же других реагентов ацетилен комплекса вступает в реакцию с этими реагентами, образуя новые C — C-связи. Такова, например, нижеследующая реакция:

$$ArN=N-C(=O)(OK) + (Cl-Hg)HC=CHCl \rightarrow (Ar)HC=CHCl + N_2 + CO_2 + KCl + Hg,$$

которая дает возможность синтезировать прежде трудно доступные цис-ω-хлорстиролы. Металл, реагирующей компоненты ртуть, здесь, как видим, элиминируется и в продукт реакции не входит. Известны, однако, и такие реакции, в которых металл реагирующей компоненты, сохраняется в продукте, но обычно это имеет место в случае реакций, идущих по галоиду, стоящему у атома металла, а не в β-положении к нему. Такова, например, реакция индусского исследователя [2]:

$$Cl_2AsCH=CHCl + 2PhMgBr \rightarrow Ph_2As(CH=CHCl) + 2MgBrCl.$$

Нам удалось найти условия, в которых β-силикогалогениды лишь частично претерпевают распад, подобный распаду металлоорганических соединений, а главным образом реагируют по атому галоида, стоящему в β-положении к кремнию, по общей схеме:

$$\geq Si-C-C-X + RMgX \rightarrow \geq Si-C-C-R.$$

Указанное обстоятельство создает новые возможности для синтеза разнообразных кремнеуглеводородов и других кремнеорганических соединений. Большинство известных в настоящее время кремнеуглеводородов было получено по реакции Вюрца и Гриньяра — Вюрца через силикогалогениды с галоидом, стоящим у атома кремния. Силикогалоге-

* Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии Наук СССР 28. III. 1952 г.

ниды с галоидами, стоящими в α-, β-, γ-положении к кремнию, стали известны лишь недавно. Первый β-силикогалогенид триэтил-β-хлорэтилсилан $[(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Cl]$ был получен в 1937 г. Ушаковым и Итенберг [3], которые установили также, что этот галогенид резко отличается от α-галогенида своей непрочностью относительно разведенной щелочи. Уитмор с сотрудниками [4] исследовали реакции и свойства β-галогенидов кремния на примере некоторых первичных β-хлоридов и показали, что последние при попытке использования их в синтезе Гриньяра — Вюрца претерпевают распад по связи Si — C:

$$Cl_3SiCH_2CH_2Cl + 4EtMgBr \rightarrow CH_2 = CH_2 + Et_4Si + 4MgBrCl.$$

Механизм распада по связи Si — C, или так называемого β-распада, они представили в виде циклического процесса, протекающего в шестичленном координационном комплексе:

R R R
Si
R_1 CH_2 (2)
Br—Mg CH_2 (3)
Cl
(4)

В этом комплексе атом Si и радикал R_1— гриньярова реагента находятся в положении 1—6. Атом Si притягивает пару электронов радикала R_1, одновременно происходит перемещение электронов у 2-го и 3-го атомов углерода. Процесс протекает до возникновения новой связи R_1—Si и одновременного образования MgX_2 и этилена. Благодаря работам американских исследователей создалось мнение о полной непригодности β-силикогалогенидов для целей синтеза и, в частности, для синтеза по реакции Гриньяра — Вюрца. Так, например, в опубликованной в 1950 г. статье Зоммер и Маранс [5] указывается на нестойкость соединений, у которых в β-положении стоят галоид, гидроксил или иная функциональная группа, и рекомендуется дальнейшие синтезы предпринимать уже через соединения, у которых функциональная группа дальше отстоит от Si и находится, например, в γ-положении. В этих априорных суждениях американские исследователи, неправильно абстрагируясь как от строения β-силикогалогенидов, так и от строения взаимодействующих с ними соединений, явно преувеличивают эффект β-влияния. В двух опубликованных работах [6] мы уже имели возможность показать необоснованность пессимизма в отношении синтетических возможностей β-силикогалогенидов. В первой из этих работ мы осуществили следующие реакции:

$$Et_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot Br + Mg + ClAl \rightarrow Et_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_2CH = CH_2 \quad (1)$$

Выход 43%

$$Et_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}Br + Mg + BrPh \rightarrow Et_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot Ph \quad (2)$$

Выход 22%

$$Et_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}Br + Mg + BrEt \rightarrow Et_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}Et \quad (3)$$

Выход 17%

Реакции эти удалось провести благодаря тому, что нестойкие в термическом отношении β-силикогалогениды получались и сохранялись до начала реакции при низких температурах. Изучение поведения β-силикогалогенидов в разнообразных реакциях, вместе с тем, показало нам, что протекание β-распада или синтеза по связи C — X зависит от многих факторов. В первую очередь направление реакции, как оказалось, зависит от природы атакующего RMgX. Активные магнийгалоидалкилы и арилы (аллил, фенил) способствовали полному перенесению реакции на связь C—X. В случае же BrMgEt и BrMgMe реакция протекала в двух направлениях — по связи C — X и по связи Si — C. Но направление реакции зависит также и от характера радикала, в который входит галоид, стоящий в β-положении к кремнию. Вторичные β-силикогалогениды менее склонны к β-распаду, нежели первичные. В дальнейшем оказалось, что третичные β-силикогалогениды еще менее склонны к β-распаду.

Во втором сообщении было оценено влияние природы галоида, а также изучено воздействие различных магнийгалоидалкилов на третичный и первичный β-силикогалогениды. Было установлено, что использование в синтезе вторичных β-хлорсиланов вместо соответственных β-бромидов, как правило, повышает выходы в 1,5 раза.

Попытки получить из $Et_3SiCH_2C(CH_3)=CH_2$ третичные β-бромид и иодид присоединением при —70° HBr и HJ оказались безуспешными. При действии же HCl удалось, наконец, получить соответствующий хлорид. Этот хлорид реагировал с RMgX, где R — аллил, этил, в последнем случае с частичным β-распадом:

$$Et_3SiCH_2-C(CH_3)_2-Cl + Mg + BrAl \rightarrow Et_3SiCH_2C(CH_3)_2-Al$$

Выход 30%

$$Et_3SiCH_2C(CH_3)_2-Cl + Mg + BrEt \rightarrow Et_3SiCH_2-C(CH_3)_2-Et$$

Выход 20%

Присоединив затем HBr к $Et_3SiCH=CH_2$, мы провели реакции конденсации полученного первичного β-бромида с MgBrAl и MgBrEt:

$$Et_3SiCH_2CH_2Br + Mg + BrAl \rightarrow Et_3SiCH_2CH_2Al$$

Выход 24%

$$Et_3SiCH_2-CH_2Br + Mg + BrEt \rightarrow Et_3SiCH_2CH_2Et + Et_4Si.$$

В последнем случае подавляющим продуктом реакции оказался Et_4Si (продукт β-распада), триэтилбутилсилана обнаружены только следы.

После того как была установлена степень влияния на прочность связи Si — C и перенесение реакционного центра на связь C — X, природы атакующего реагента (RMgX) и рода радикала, заключающего β-галоид, мы приступили к изучению влияния на рассматриваемые реакции: β-распада и синтеза, характера радикалов, стоящих у атома Si. Для этого мы решили получить серию триалкил-(и арилалкил-)моноаллилсиланов R_3SiAl и в результате исследования взаимодействия полученных из них β-силикобромидов с гриньяровыми реагентами установить, в каких слу-

чаях получаются преимущественно продукты синтеза и в каких увеличивается выход продуктов β-распада.

Таким образом, для реакции, которая для вторичных β-силикобромидов в общем виде может быть представлена уравнением:

$$2R_3SiC-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-Br + R'MgX \rightarrow \underset{(I)}{R_3SiC-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-R'} + \underset{(II)}{R_3SiR'} +$$

$$\text{или } (R_3SiBr \xrightarrow{H_2O} R_3SiOH \rightarrow R_3SiOSiR_3),$$

нам нужно было установить соотношения между соединениями (I) и (II). Были получены нижеследующие 7 аллилсиланов Ph_3SiAl, $Ph_2MeSiAl$, $PhMe_2SiAl$, Me_3SiAl, Et_3SiAl, Pr_3SiAl и Bu_3SiAl, выходы которых достигали ~50%, в случае, когда число углеродов в радикалах, стоящих у Si, было нечетным, и ~80% в том случае, когда число атомов углерода в радикалах, стоящих у Si, было четным.

С первым из этих аллилсиланов нам не пришлось проводить синтезов ввиду его легкой полимеризуемости. Из остальных 6 триалкил-(и арилалкил-) силанов были получены в обычных условиях (т. е. при —70°) β-бромпропилтриалкилсиланы. Полученные β-бромиды приливались к 2-3-кратному избытку R'MgX. Реакции с BrAl проводились по Яворскому. Результаты синтезов представлены в табл. 1. Материалы, приведенные в этой таблице, показывают, что β-бромид с тремя Me у атома Si дает выход кремнеуглеводородов в 2—4 раза более низкий, чем в случае трех Et. Более того, здесь даже с AlMgBr-реагентом, не вызывающим β-распада даже наименее стойкого первичного β-бромида (в случае $Et_3SiCH_2CH_2Br$), наблюдается частичный β-распад. Меньший выход силанов из триметил-β-бромпропилсилана, по сравнению с триэтил-β-бромпропилсиланом, свидетельствует о том, что β-распад определяется не столько термической нестойкостью β-силикогалогенидов (так как первый из этих силикогалогенидов термически значительно более стоек, чем второй), сколько реакционноспособностью связи C — X (определяемой влиянием всех атомов, входящих в молекулу β-силикогалогенида). Материалы, свидетельствующие о том, что мы должны различать термическую и химическую нестойкость β-силикогалогенидов, имеются также и в литературе.

Таблица 1

Выходы $R_3SiCH_2CH(CH_3)R'$ в процентах на исходный $R_3SiCH_2CH=CH_2$

R \ R'	Et	Pr	Ph	Al
$PhMe_2$	5	—	—	24
Me_3	5	6	9	35
Et_3	12	25	23	50
Pr_3	12	20	—	38
Bu_3	20	—	—	50

Так, например, из работ Уитмора с сотрудниками [7] видно, что $Cl_3SiC—C—Cl$ перегоняется без разложения при 152°, в то время как $Et_3SiC—C—Cl$ разлагается уже при 80° [4]. И в то же время первое из этих соединений реагирует с 0,1 *N* щелочью с выделением этилена мгновенно, второе же реагирует со щелочью очень медленно. Интерпретируя эти факты, Уитмор пишет, что β-распад происходит благодаря атаке нуклеофильного OH^- на атом Si, и далее, что замена у Si одного хлора на R в 10 раз снижает эффект β-распада под воздействием OH^-, так как присутствие отрицательных заместителей у Si делает Si более эффективным центром нуклеофильного действия [8]. Очевидно, что аналогичная картина имеет место и в исследованной нами реакции. С уменьшением электроотрицательности в ряду радикалов (стоящих у Si)

$$C_6H_5- > CH_3- > C_2H_5- > C_3H_7- > C_4H_9-$$

возрастают выходы силанов, получаемых конденсацией по связи C — X и снижается β-распад. К сказанному нужно добавить дополнительную небольшую корректировку, обусловленную наличием четного или нечетного числа атомов углерода в радикалах у Si, оказывающего свое влияние не только на выход триалкилаллилсиланов, но и на выход силанов, получаемых через β-силикогалогениды. Нетрудно также предвидеть, что на выходах кремнеуглеводородов могут сказаться также и пространственные трудности радикалов, чего, однако, мы почти не исследовали.

Следует остановиться еще на одном интересном наблюдении. Было установлено, что если к EtMgBr приливается $\underset{\displaystyle\overset{|}{C}}{Et_3SiC — C — Br}$ и продукт реакции вскоре и без кипячения разлагается водой, то, кроме продукта синтеза, по схеме Гриньяра — Вюрца $\underset{\displaystyle\overset{|}{C}}{Et_3Si — C — C — Et}$, выделяется силанол Et_3SiOH и почти отсутствует Et_4Si, т. е. конечный продукт β-распада. В случае же продолжительного кипячения содержимого колбы, силанола в продуктах реакции нет, побочным продуктом является только Et_4Si. Очевидно, что Et_4Si образуется из Et_3SiBr и EtMgBr. При недостаточном же времени кипячения Et_3SiBr не успевает перейти в Et_4Si и при разложении водой омыляется в силанол. Указанное обстоятельство, не замеченное Уитмором, опровергает его схему механизма β-распада, цитированную нами выше. И распад, и реакцию синтеза силанов через β-силикогалогениды нам представляется более целесообразным изображать нижеследующей простой схемой:

$$\underset{\displaystyle\overset{\downarrow}{R_3SiR'}}{[R_3SiX]} + C = C \xleftarrow{R'MgX} R_3Si — C — C — X \xrightarrow{R'MgX} R_3SiCCR',$$

указывающей на то, что первичной реакцией β-распада силикогалогенидов, так же как и металлорганических соединений сходного типа, является распад с образованием олефина и триалкилгалоидсилана. И уже в результате вторичной реакции идет конденсация этого вновь образовавшегося галоидсилана с гриньяровым реагентом и возникает связь Si — R′.

Через β-силикобромиды мы перешли к никем еще не получавшимся δ-силикобромидам. HBr к соответственным кремнеолефинам (и особенно к соединению (II)] присоединяется медленно,

$$\underset{(I)}{Me_3SiC — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — C — C = C} \qquad \underset{(II)}{Et_3Si — C — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — C — C = C},$$

но выходы δ-силикобромидов достигали соответственно 90 и 84%. В отличие от β-бромидов они оказались слабо ионизированными соединениями, не давали осадка даже с кипящим раствором $AgNO_3$ и отношением к KOH напоминали скорее α-силикогалогениды или первичные галоидалкилы. При действии окиси этилена на один из этих реагентов реакция прошла по схеме:

$$Me_3SiC — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — C — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — MgBr + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} \rightarrow Me_3Si — C — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — C — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — C — C — OH +$$

$$+ (Me_3SiC — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} — C — \underset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}} —)_2.$$

Спирт получился с выходом в 37%.

Интересно отметить, что α- и γ-силикогалогениды, взаимодействуя с Mg и далее с окисью этилена, дают только соответственные спирты. β-Силикобромиды не только легко взаимодействуют с гриньяровым реагентами, но, как оказалось, они способны и сами образовывать эти реагенты, правда, при энергичном β-распаде и выделении олефиновых углеводородов.

Этот распад может быть несколько снижен применением при образовании гриньяровых реагентов из β-силикогалогенидов пониженных температур. Реакция протекала по схеме:

$$[Me_3SiBr] + C_3H_6 \longleftarrow Me_3SiCH_2\cdot\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot Br \xrightarrow{Mg} Me_3SiC - \underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}} - CSiMe_3 + \quad (I)$$

$$[Me_3SiBr] \xrightarrow{H_2O} Me_3SiOSiMe_3$$

$$+ [Me_3SiC - \underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}MgBr] \xrightarrow{H_2O} Me_3SiPr. \quad (II)$$

Ввиду термической прочности взятого β-силикогалогенида, его β-распад при комнатной температуре, повидимому, объясняется активирующим этот распад действием на β-галогенид полученного из него гриньярова реагента. Соединения (I) и (II), свидетельствующие об образовании β-силикогалогенидом гриньярова реагента, были выделены после разложения водой и удаления концентрированной серной кислотой продуктов β-распада (гексаметилдисилоксана).

Некоторое сходство между резко различными по их термической и химической прочности β- и δ-силикогалогенидами может быть усмотрено в склонности обоих реагентов к образованию дисиланов. Образование гриньяровых реагентов β-силикогалогенидами, возможно, позволит их использовать в результате конденсации, по крайней мере с некоторыми карбонильными соединениями, также и в синтезе спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Д и м е т и л ф е н и л а л л и л с и л а н $C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CH{=}CH_2$ (I). К 54 г магния (2,2 мол.) в 1 л абсолютного эфира, помещенных в двухлитровой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, добавляется несколько миллилитров бромистого аллила. После начала реакции включается мешалка и начинает добавляться в течение 7 час. смесь, состоящая из 171 г фенилдиметилхлорсилана (1 мол.) [т. кип. 194,4 (750): n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,0307] и 133 г бромистого аллила (1,1 мол.). На следующий день из колбы в течение 2—3 час. отгоняется эфир и твердый остаток нагревается на кипящей водяной бане 7 час. После возвращения в колбу отогнанного эфира содержимое колбы разлагается вначале водой, а затем минимальным количеством 10%-ной HCl. Отделенный эфирный слой совместно с эфирной вытяжкой из водного слоя сушатся Na_2SO_4; эфир отгоняется и жидкий остаток разгоняется на колонке в 10—15 теоретических тарелок. Получено 144 г фенилдиметилаллилсилана; т. кип. 213,6° (751); n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 0,8911; MR_D 59,07; вычислено (11) MR_D 58,89; выход 81,7%.

Найдено %:	H 9,16; 9,17; C 75,24; 74,97; Si 15,97; 16,29
$C_{11}H_{16}Si$. Вычислено %:	H 9,15; C 74,94; Si 15,92

Аналогичным образом получались другие аллилсиланы.

Д и ф е н и л м е т и л а л л и л с и л а н $(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2CH{=}CH_2$ (II) имеет следующие константы: т. кип. 310—1° (740); n_D^{20} 1,5660; d_4^{20} 0,9876;

MR_D78,73; вычислено MR_D 78,71. Выход 50%.

Найдено %: H 7,66; C 79,96; Si 11,07
$C_{16}H_{18}Si$. Вычислено %: H 7,62; C 80,62; Si 11,77

Триметилаллилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$ (III). Продукт описан ранее Зоммером [9]. Me_3SiAl получался нами в тех же условиях, что и $PhMe_2SiAl$, т. е. по Яворскому. Использование указанной методики, кроме простоты проведения синтеза, повысило еще выходы продукта на 8% в сравнении с методикой, использующей отдельное приготовление AlMgX. Триметилаллилсилан имеет т. кип. 85,4° (750); n_D^{20} 1,4075; d_4^{20} 0,7195. Выход 59%.

Трипропилаллилсилан $(CH_3CH_2CH_2)_3SiCH_2CH=CH_2$ (IV): т. кип. 217,0 (748): n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,7950; MR_D 66,93; вычислено MR_D 66,85. Выход 51%.

Найдено %: H 13,28; C 72,28: Si 13,83
$C_{12}H_{26}Si$. Вычислено %: H 13,21; C 72,64: Si 14,14

Трибутилаллилсилан $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3SiCH_2CH=CH_2$ (V). Продукт получен впервые Петровым и Щуковской и имеет т. кип. 252,3° (750); n_D^{20} 1,4515.

Пропилтриаллилсилан $CH_3CH_2CH_2Si(CH_2CH=CH_2)_3$(VI): т. кип. 218,3° (750 мм); n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 0,8178; MR_D 66,37; вычислено MR_D 65,91. Выход 36,6%.

Найдено %: H 11,66; C 74,14; Si 13,88
$C_{12}H_{22}Si$. Вычислено %: H 11,41; C 74,15; Si 14,44

Фенилтриаллилсилан $C_6H_5Si(CH_2CH=CH_2)_3$ (VII): т. кип. 274,8°; (751) n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 0,9174; MR_D 76,90; вычислено MR_D 76,47.

Найдено %: H 9,14; C 78,95
$C_{15}H_{20}Si$ Вычислено %: H 8,83; C 78,88

β-Бромпропилтриалкилсиланы $R_3SiCH_2CH(CH_3)Br$. Получались обычным образом [6] барботированием HBr при —70° через соединения (I, II, III, IV, V). β-Бромиды, полученные из соединений (I и V), при —70°, являются чрезвычайно густыми жидкостями. β-Бромиды не выделялись в чистом виде, а непосредственно направлялись в реакцию, за исключением β-хлорида, полученного из соединения (III) и HCl.

β-Хлорпропилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)Cl$ (VIII): т. кип.43—6°(25); n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,8738; MR_D 44,37; вычислено MR_D 44,38.

Найдено %: Cl 23,64
$C_6H_{15}SiCl$. Вычислено %: Cl 23,53

β-Алкилпропилтриалкилсиланы (триалкил-2-метилалкилсиланы) $R_3SiCH_2CH(CH_3)-R'$. Полученные β-бромиды приливались к 2—3-кратному избытку R'MgX, который приготовлялся обычным образом из соответствующего R'X и Mg. β-Бромид брался в количестве 0,15—0,3 мол. Во время реакции эфир кипел, а β-бромид вливался охлажденным при —70°. С бромистым аллилом реакция проводилась по Яворскому. Уже во время приливания β-бромида к R'MgX можно

Таблица 2

Новые кремнеуглеводороды типа $R_3Si{-}C{-}\underset{\underset{C}{|}}{C}{-}R'$

№ соединения	Формула	R	R′	Т. кип. в °C	D в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено MR_D	Вычислено MR_D	M	Вычислено в %: C	Вычислено в %: H	Вычислено в %: Si	Найдено в %: C	Найдено в %: H	Найдено в %: Si
1	$C_{13}H_{22}Si$	$PhMe_2$	Et	242	735	1,4895	0,8806	67,70	68,62	206,37	75,66	10,75	13,60	—	—	13,4
2	$C_{14}H_{22}Si$	$PhMe_2$	Al	256—8	743	1,4990	0,8859	72,38	72,00	218,38	76,99	10,15	12,85	—	—	12,21
3	$C_8H_{20}Si$	Me_3	Et	133,2	747	1,4120	0,7369	48,72	48,80	144,3	66,58	13,97	19,45	66,41	13,96	19,20
4	$C_9H_{22}Si$	То же	Pr	154—5	750	1,4190	0,7492	53,37	53,43	158,33	68,27	14,01	17,72	68,58	14,02	—
5	$C_{12}H_{20}Si$	»	Ph	221—3	745	1,4940	0,8792	63,69	63,78	192,34	74,93	10,48	14,59	75,70	10,37	13,75
6	$C_9H_{20}Si$	»	Al	151,3	750	1,4264	0,7575	52,91	52,96	156,31	69,15	12,90	17,95	69,18	12,82	—
7	$C_{14}H_{32}Si$	Pr_3	Et	240—3	745	1,4450	0,7965	76,54	76,58	228,46	73,60	14,12	12,28	73,64	14,00	12,42
8	$C_{15}H_{34}Si$	То же	Pr	257—9	750	1,4470	0,8011	80,87	81,21	242,48	74,29	14,13	11,57	74,50	14,14	11,21
9	$C_{15}H_{32}Si$	»	Al	255—6	760	1,4545	0,8098	80,49	80,74	240,47	74,92	13,41	11,67	74,99	13,10	—
10	$C_{17}H_{38}Si$	Bu_3	Et	272—4	740	1,4480	0,8010	90,41	90,47	270,53	75,47	14,16	10,37	—	—	10,99
11	$C_{18}H_{38}Si$	То же	Al	288—9	745	1,4568	0,8122	94,70	94,84	282,54	76,51	13,56	9,93	76,60	13,69	9,56

было определить большую или меньшую степень β-распада по количеству выделяющегося пропилена. После вливания β-бромида содержимое колбы кипятилось в течение 5—8 час., иногда эфир отгонялся и твердый остаток нагревался на кипящей водяной бане, чтобы перевести продукт β-распада R_3SiBr в R_3SiR'. В противном случае при последующем разложении водой образуются соответствующие силанолы R_3SiOH и дисилоксаны $R_3SiOSiR_3$, которые затрудняют очистку целевого продукта. После разложения водой, сушки и отгонки эфира остаток подвергался дробной разгонке. При получении предельных кремнеуглеводородов остаток предварительно промывался концентрированной H_2SO_4. Свойства полученных кремнеуглеводородов и выходы сведены в табл. 1 и 2.

При получении соединений (7) и (10) также были выделены не описанные ранее кремнеуглеводороды Pr_3SiEt и Bu_3SiEt. В остальных случаях, при наличии β-распада, выделялись соответствующие R_3SiR' или R_3SiOH и $R_3SiOSiR_3$. При получении вещества (№ 8, 9, 11) продуктов β-распада не обнаружено.

Т р и п р о п и л э т и л с и л а н $(CH_3CH_2CH_2)_3SiC_2H_5$ (IX): т. кип. 207—10°(748); n_D^{20} 1,4375; d_4^{20} 0,7824; MR_D 62,47; вычислено MR_D 62,69.

Найдено %: H 13,98; C 70,32; Si 14,66
$C_{11}H_{26}Si$. Вычислено %: H 14,06; C 70,88; Si 15,06

Т р и б у т и л э т и л с и л а н $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3SiC_2H_5$ (X): т. кип. 252—4° (740); n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 0,7942; MR_D 76,49; вычислено MR_D 76,58.

Найдено %: Si 12,22
$C_{14}H_{32}Si$. Вычислено %: Si 12,28

1,4-Д и (т р и м е т и л с и л и л) 2,3 - д и м е т и л б у т а н $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2 \cdot Si(CH_3)_3$ (XI). Обычным образом из соединения (III) и HBr приготовлено 71,5 г (0,366 мол.) β-бром-пропилтриметилсилана и несколько миллилитров его прилито к 20 г (0,824 мол.) магниевого порошка в 250 мл эфира, помещенных в полулитровой колбе. Эфир желтеет и немедленно начинается реакция с большим выделением тепла. Содержимое колбы вскоре приобретает черный цвет. β-Бромид приливается при энергично работающей мешалке в течение 1,5 час., при этом температура в колбе поддерживается при 10—15° (при 20—25° идет заметное выделение газа, а при кипящем эфире выходы кремнеуглеводородов уменьшаются более чем в два раза). На следующий день содержимое колбы разложено водой, эфирный слой отделен и эфир отогнан. Остаток промыт концентрированной H_2SO_4 и сернокислотный слой вылит в воду, отделившийся органический слой состоит только из гексаметилдисилоксана. Не растворимый в H_2SO_4 слой промыт водой, высушен и разогнан. Получено без каких-либо промежуточных фракций только 3,2 г триметилпропилсилана [10] с т. кип. 88° (730); n_D^{20} 1,3929; d_4^{20} 0,7027 и 5,2 г вещества, выкипающего при 218—220,5°. Как и следовало ожидать, учитывая большую реакционную способность β-галогенидов с RMgX, это оказался 1,4-ди-(триметилсилил) 2,3-диметилбутан; т. кип. 220—20,3° (730); n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,7922; MR_D 76,68; вычислено MR_D 76,95. Выход 12,3%.

Найдено %: H 13,04; C 62,69; Si 23,48
$C_{12}H_{30}Si_2$. Вычислено %: H 13,12; C 62,53; Si 24,35

4-Б р о м-2-м е т и л п е н т и л т р и м е т и л с и л а н (δ-б р о м и д) $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CHBr(CH_3)$ (XII). Через 18,7 г (0,12 мол.) β-аллилпропилтриметилсилана (см. табл. 2) пропускается HBr, когда температура жидкости поднялась на 2°, сосуд был помещен в холодильную смесь из сухого льда. HBr продолжал пропускаться до достижения теоретического прироста веса. При достижении жидкостью комнатной температуры выделяется обратно много HBr. Поэтому пропускание HBr при —70° и последующее нагревание продукта до комнатной температуры повторяется до тех пор, пока прирост веса при 20° не соответствует теоретическому. Разгонкой под вакуумом выделено 25,5 г 4-бром-2-метилпентилтриметилсилана с т. кип. 92—3° (18); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,0628; MR_D 61,02; вычислено MR_D 61,11. Выход 90%.

4-Б р о м - 2 - м е т и л п е н т и л т р и э т и л с и л а н $(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CHBr(CH_3)$ (XIII). Получен таким же образом, как и предыдущий δ-бромид из β-аллилпропилтриэтилсилана [6]. Т. кип. 124° (8); n_D^{20} 1,4745; d_4^{20} 1,0517; MR_D 74,70; вычислено MR_D 75,00. Выход 84%.

6-Триметилсилил 5,3-диметил-1-гексанол $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ (XIV). Из 22 г δ-бромида (XII) (0,093 мол.) и 2,5 г магния (0,103 мол.) в 100 мл эфира был приготовлен гриньяровский реагент. Реакция δ-бромида с магнием начинается очень легко и протекает энергично. Далее содержимое колбы кипятилось 2 час., после чего к нему было добавлено 11 г окиси этилена (0,25 мол.) в 150 мл эфира. На следующий день содержимое колбы зажелатинизировалось, было оставлено на 8 дней и затем разложено водой. Разгонка высушенного эфирного слоя дала 7 г спирта (XIV) с т. кип. 120—5° (5); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,8315; MR_D 65,16; вычислено MR_D 64,24. Выход 37,2%.

Найдено %: Si 14,78; 15,31
$C_{11}H_{26}SiO$. Вычислено %: Si 13,87

Как анализ, так и определение гидроксила, по Церевитинову (83%), дали нам повод заподозрить присутствие подмеси кремнеуглеводорода. Действительно, в вышекипящих фракциях оказалось вещество, не растворимое в концентрированной H_2SO_4 с т. кип. ≈300°; n_D^{20} 1,4510. Мы сочли его кремнеуглеводородом, продуктом конденсации δ-бромида, по Вюрцу, как и в случае реакции (XI) для β-бромида. Это предположение было проверено в следующем опыте.

1,8-Ди (триэтилсилил) 2,4,5,7-тетраметилоктан,

$$(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)\,CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2Si(C_2H_5)_3 \quad (XV)$$

К 1,6 г порошка Mg (0,066 мол.) в 50 мл эфира добавлено сразу 18 г δ-бромида (XIII) (0,066 мол.). После завершения энергичной реакции, вызванной кристалликом иода, содержимое колбы кипятилось 5 час., после чего было разложено водой и 10%-ной HCl. После отгонки эфира остаток обработан концентрированной H_2SO_4. Не растворимая в H_2SO_4 часть фактически состоит из 3 г β-пропилпропилтриэтилсилана [6] с т. кип. 222—6°; n_D^{20} 1,4436 и 7 г соединения (XV) с т. кип. ≈380°; n_D^{20} 1,4687; d_4^{20} 0,8443; MR_D 131,5; вычислено MR_D 132,4.

Найдено %: H 13,64; C 72,62; Si 13,69;
$C_{24}H_{54}Si_2$. Вычислено %: H 13,65; C 72,27; Si 14,08

Часть, растворившаяся в H_2SO_4, выделена выливанием в воду. Отделилось 3 г, в которых ∼ 1 г гексаэтилдисилоксана. Остальное — вышекипящие фракции.

Анализы проводились в Микроаналитической лаборатории ИОХ АН СССР.

ВЫВОДЫ

1. На примере синтеза 12 кремнеуглеводородов, полученных с выходами от 20 до 50% (не считая большого числа синтезов с меньшими выходами), показана возможность использования (вопреки мнению американских исследователей) β-силикогалогенидов в синтезе кремнеуглеводородов по схеме Гриньяра — Вюрца.

2. Установлен механизм так называемого β-распада β-силикогалогенидов ($R_3Si — C — C — X$) как явления, состоящего в выделении молекулы олефинового углеводорода и перехода β-галоида к кремнию. Этот распад идет как самопроизвольно при температурах от +50 до —50° (в зависимости от строения силикогалогенида), так и под действием гриньяровых реагентов. Гриньяровы реагенты R′MgX одновременно взаимодействуют как с продуктом β-распада R_3SiX, так и с β-силикагалогенидами, причем

выходы кремнеуглеводородов (продуктов β-распада или синтеза) колеблются в широких пределах в зависимости от природы R и R′.

3. Показано, что β-распад снижается при переходе от первичных к вторичным и третичным силикогалогенидам, а также при переходе от бромидов к хлоридам. Радикалы R также оказывают влияние, причем здесь выход продуктов распада снижается, а выход продуктов синтеза возрастает с переходом от C_6H_5 к CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, т. е. с уменьшением электроотрицательности радикалов. В ряде случаев удается уменьшить β-распад путем использования в синтезе возможно низких температур.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
28. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кочешков, И. Ф. Луценко, О. А. Реутов, Усп. хим. **18**,497 (1949).
2. Das Gupta H. N. Y., Ind. Chem. Soc. **14**, 231 (1937); C. A. **7**, 423 (1937).
3. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ **7**, 2495 (1937).
4. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1083 (1946), L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, там же **70**, 2869 (1948).
5. L. H. Sommer, N. S. Marans, там же **72**, 1935 (1950).
6. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН **75**, 5 (1950) и **80**, 5 (1951).
7. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 485 (1946).
8. L. H. Sommer, R. E. Van-Strein, F. C. Whitmore, там же **71**, 3056 (1949).
9. L. H. Sommer, L. Y. Tyler, F. C. Whitmore, там же, **70**, 2872 (1948)
10. F. C. Whitmore, L. Sommer, там же **68**, 475 (1946).
11. E. L. Warrick, там же **68**, 2456 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

В. А. НЕКРАСОВА и Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АММИАКА ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ АЛКАНОВ И ЦИКЛАНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОИДА И ЕГО ПОЛОЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ НА АМИНИРОВАНИЕ ГАЛОИДАЛКИЛОВ

Из литературных данных [1], относящихся к аминированию галоидалкилов, следует, что для синтеза аминов в жидкой фазе наиболее пригодны хлор- и бромпроизводные. В связи с этим представляло интерес выяснить, как будут вести себя различные галоидопроизводные углеводородов алифатического и алициклического рядов в условиях каталитического аминирования в паровой фазе.

Поставленные нами опыты выявили, что и при парофазном каталитическом аминировании природа галоида и положение его в углеродной цепочке имеют весьма существенное значение. Нами проводились сравнительные опыты аминирования хлор-, бром- и иодэтана, 2-метил-1-хлорпропана, 2-метил-1-бромпропана, 1-хлороктана и 1-бромоктана в присутствии катализатора, приготовленного на основе окиси магния. Объем катализатора во всех опытах составлял 100 мл, молекулярное соотношение аммиака и галоидуглеводорода 2 : 1, объемная скорость во всех опытах была принята равной 0,2. Все опыты проводились при 310°. Каждый опыт продолжался 1 час. Свойства взятых для исследования галоидопроизводных приведены в табл. 1. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Свойства исходных галоидопроизводных углеводородов

Галоидалкилы	Т. кип. в °C (испр.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Хлорэтан	12,5	—	0,9170 (d_6^6)
Бромэтан	38,5 (753 мм)	1,4238	1,4553
Иодэтан	72,5	1,5168	1,9132 (d_0^{20})
1-Хлорбутан	78,5	1,4015	0,8840
1-Бромбутан	101,0	1,4358	1,2689
1-Иодбутан	131,0	1,5000	1,6160
1-Хлороктан	184,0	1,4425	0,8969
1-Бромоктан	201,5	1,4525	1,1078

Опыты аминирования различных хлоралканов показали, что существенное влияние на выход аминов оказывает положение галоида в углеводородной цепи, в то время как изомерия углеводородной цепи почти не влияет на выход аминов.

Результаты этих опытов, проведенных при 310° в присутствии того же катализатора с объемной скоростью 0,2, представлены в табл. 3. Каждый опыт продолжался 60 мин.

Результаты парофазного каталитического аминирования 1-хлорбутана, 2-метил-1-хлорпропана, 2-хлорбутана, 2-метил-2-хлорпропана, 1-хлоргексана, 2-хлоргексана, 1-хлоргептана, 2-хлоргептана, 1-хлороктана и 2-хлороктана показывают, что существенное влияние на выход аминов оказывает положение галоида в углеводородной цепи. Следует отметить, что изомерия углеводородной цепи в меньшей мере влияет на эффект ами-

Таблица 2

Зависимость выхода аминов от природы галоида

Галоидалкилы	Выход конденсата в % к исходному галоидалкилу	Содержание аминного азота в катализате в %
Хлорэтан	85,0	12,9
Бромэтан	80,0	9,9
Иодэтан	32,9	6,7
1-Хлорбутан . .	85,2	11,4
1-Бромбутан . . .	78,8	9,5
1-Иодбутан . . .	35,4	4,9
1-Хлороктан . .	85,1	10,5
1-Бромоктан . . .	80,3	9,1

Таблица 3

Зависимость выхода аминов от положения галоида в молекуле

Хлоралканы	Выход катализата в % к исходному хлоралкану	Содержание аминного азота в катализате в %
1-Хлорбутан . .	86,5	11,4
2-Метил-1-хлорпропан	80,1	10,9
2-Хлорбутан . .	79,2	8,6
2-Метил-2-хлорпропан	78,7	5,6
1-Хлоргексан . .	82,1	12,0
2-Хлоргексан . .	79,1	10,1
1-Хлоргептан . .	84,1	11,8
2-Хлоргептан .	79,2	9,1
1-Хлороктан . .	83,2	10,5
2-Хлороктан . .	80,1	9,1

нирования хлоралканов. Первичные хлоралканы дают катализаты с бо́льшим содержанием аминного азота, чем вторичные. Так, например, 1-хлорбутан дает катализат с содержанием 11,4% аминного азота, а 2-хлорбутан — с содержанием лишь 8,6%. На примерах аминирования 1-хлорбутана и 2-метил-1-хлорпропана показано, что изомерия цепи оказывает значительно меньшее влияние на эту реакцию: 1-хлорбутан дал конденсат, содержащий 11,4% аминного азота, а 2-метил-1-хлорпропан 10,9%.

После того как был выяснен вопрос о влиянии изомерии цепи на глубину аминирования галоидалканов, представлялось интересным изучить реакцию аминирования галоидопроизводных алициклических углеводородов. При этом мы решили исследовать влияние природы цикла и установить, сохраняются ли найденные ранее для галоидопроизводных алифатических углеводородов закономерности влияния природы галоида на эффект аминирования и для алициклических галоидозамещенных. С этой целью нами были проведены опыты аминирования хлорциклопентана, хлорциклогексана и бромциклогексана. Опыты проводились при 340° в течение 1 часа — с объемной скоростью 0,2; результаты их показаны в табл. 4.

Таблица 4

Синтез алициклических аминов в паровой фазе с катализатором на основе окиси магния

Галоидопроизводные	Выход конденсата в % к исходному галоидалкилу	Содержание аминного азота в катализате в %
Хлорциклопентан	98,1	11,5
Хлорциклогексан	97,7	11,9
Бромциклогексан	97,5	10,7

При аминировании алициклических галоидопроизводных нами была установлена та же закономерность влияния природы галоида на реакцию аминирования, что и в алифатическом ряду. При аминировании хлорциклогексана получен конденсат, содержащий 11,9% аминного азота, а в конденсате от аминирования бромциклогексана 10,7% аминного азота.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия парофазного контактно-каталитического аминирования галоидопроизводных углеводородов алифатического и алициклического рядов.

2. Установлено, что природа галоида оказывает существенное влияние на парофазное контактно-каталитическое аминирование галоидалканов. Наибольший выход аминов дают хлорпроизводные, несколько меньший — бромпроизводные и самый малый выход дают иодпроизводные углеводородов.

3. Положение галоида в галоидалканах оказывает значительное влияние на выход аминов: лучше всего реакция идет с первичными галоидалкилами.

4. В алициклическом ряду с наибольшей легкостью аминируются хлорпроизводные.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
3. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шевердина и К. А. Кочешков, ЖОХ 8, 1825 (1938); E. Chablay, C. r. 156, 327 (1913); R. Norris Shreve a. L. W. Rothenberger, Ind. Eng. Chem. 29, 1361 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Ю. Б. КАГАН, Ю. Б. КРЮКОВ, Е. В. КАМЗОЛКИНА, А. Н. БАШКИРОВ

О РОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что в продуктах синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, открытого Орловым [1], всегда имеется небольшое количество кислородсодержащих органических соединений. Это послужило основанием для гипотезы [2], по которой кислородсодержащие соединения являются промежуточными продуктами в синтезе углеводородов. Подобные взгляды разделялись многими исследователями [3, 4]. Эта гипотеза не получила в дальнейшем экспериментального подтверждения. Эйдус [5] изучил поведение некоторых простейших кислородсодержащих соединений (муравьиная кислота, метиловый и этиловый спирты) над Co-катализаторами в синтезе углеводородов при 180—200° и атмосферном давлении. При этом он установил, что присутствие кислородсодержащих соединений неблагоприятно сказывается на синтезе углеводородов и, следовательно, эти соединения не могут рассматриваться как промежуточные продукты в синтезе углеводородов.

В последнее время, однако, число сторонников гипотезы о промежуточном образовании кислородсодержащих соединений снова возросло, в связи с установлением новых экспериментальных фактов. В частности, была открыта возможность осуществления синтеза спиртов и углеводородов на одном и том же железном катализаторе при применении различных температур [6]. При низких температурах (190—200°) главными продуктами реакции являются спирты, при высоких температурах (320—330°) — углеводороды. На этом основании Сторч [6] считает, что спирты следует рассматривать как промежуточные продукты в синтезе углеводородов, из которых последние получаются в результате дегидратации. Холл [7] попытался экспериментально обосновать эту же мысль. Он показал, что с увеличением объемной скорости газа синтеза в 6 раз содержание спиртов возрастает с 1,1 до 1,8% и что понижение температуры синтеза над кобальтовым катализатором также приводит к увеличению доли спиртов в продуктах синтеза. Этот автор [7] исследовал, далее, поведение н. пропилового и н. октилового спиртов над катализаторами Co — ThO_2—MgO—кизельгур (100 : 6 : 3 : 200) и Fe — Cu — CaO — кизельгур (100 : 5 : 10 : : 30) при температурах синтеза в токе водорода, азота и водяного газа.

В результате опытов автор регистрировал различные количества непрореагировавшего спирта (0—72%). Полученные продукты реакции, по признанию самого автора [7], не были достаточно изучены. О них известно только, что «на основании предварительного исследования главные продукты, полученные при 150°, повидимому, представляют собой воду и соответствующие олефин и парафин». Кроме того, при этой же температуре из пропилового спирта был получен совершенно неисследованный вышекипящий жидкий продукт, а октиловый спирт при более высокой температуре (183°) давал газообразные углеводороды и жидкие продукты, вы-

кипавшие в широком интервале температур. На основании изложенных данных Холл [7] пришел к выводу, что в условиях опытов имеет место дегидратация спиртов в соответствующие олефины. Поэтому он считает возможным рассматривать спирты как промежуточные продукты в синтезе углеводородов.

Нам представляется, однако, что эти экспериментальные результаты не подтверждают таких представлений о механизме реакции. Прежде всего следует подчеркнуть, что при отсутствии данных о составе получаемых продуктов невозможно судить о характере и направлении протекающих реакций. Существенно также, что в тех случаях, когда опыты проводились в условиях синтеза углеводородов (транспортирующий газ $CO + H_2$), было отмечено наименьшее превращение спиртов. Этот факт плохо согласуется с представлением о спиртах, как промежуточных продуктах синтеза углеводородов.

Данные, полученные Холлом при единичном опыте с различными объемными скоростями, также неубедительны, так как, во-первых, абсолютные количества спиртов в продуктах реакции незначительны и, во-вторых, при повышении объемной скорости параллельно с возрастанием содержания спиртов в такой же мере росло и количество олефинов. Приводимые ниже экспериментальные данные, полученные нами при изучении поведения некоторых спиртов в условиях синтеза из окиси углерода и водорода, опровергают представления Холла о механизме образования углеводородов через кислородные соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в непрерывно действующих установках, работавших под давлением. Реактор, в котором находился катализатор, представлял собой стальную трубку (внутренний диаметр 14 мм), вваренную в алюминиевый блок. Описание установки, методика, примененная для съема показателей, и способ обработки экспериментальных данных приведены в наших более ранних работах [8, 9]. Схема установки была дополнена капельницей, помещенной между счетчиком, регистрировавшим скорость поступающего газа синтеза, и реактором. Система вентилей позволяла включать капельницу в схему действующей установки, не прерывая синтеза. В опытах употреблялся железный катализатор. Исходный газ содержал окись углерода и водород в отношении 1 : 1, применялась температура 300° и давление в 20 атм.

Поведение н. бутилового спирта в условиях синтеза

С целью изучения поведения бутилового спирта в условиях синтеза последний при помощи капельницы вводился в реактор с газом синтеза. н. Бутиловый спирт обладал следующими константами: т. кип. 117,3—117,8°; n_D^{20} 1,3991; d_4^{20} 0,8103 Перед началом опытов по добавлению н. бутилового спирта в исходный газ было установлено, что катализатор обладает высокой активностью и синтез углеводородов над ним протекает совершенно нормально при практически полном превращении окиси углерода. В течение опыта, продолжавшегося 6 час., в реактор было введено 34,5 г н. бутанола. За это время в приемнике скопилось 32,5 г жидких продуктов, а в адсорбере поглотилось 0,5 мл газового бензина и 700 мл газоля. Синтез углеводородов в условиях описанного опыта продолжался, но со значительно меньшей интенсивностью.

В полученном катализате определены гидроксильное, эфирное и кислотное числа. Гидроксильное число 232, эфирное 138, кислотное 4. Жидкие продукты реакции в количестве 25,36 г были подвергнуты подробному исследованию. В табл. 1 приведены результаты фракционированной разгонки и данные анализа.

Таблица 1

Результаты фракционированной разгонки и данные анализа продукта, полученного при добавлении н. бутанола в газ синтеза

Температура кипения фракции в °С	Вес фракции в г	Содержание альдегидов в %	Вес альдегидов в г	Кислотное число	Вес кислот в г	Гидроксильное число	Вес спиртов в г	Эфирное число	Вес эфиров в г
40—60	0,45	—	—	—	—	—	—	—	—
60—80	1,40	6,7	0,09	0	0	—	—	—	—
80—110	7,17	9,2	0,66	0	0	260	2,46	0	0
110—125	5,46	1,6	0,09	0	0	670	4,83	41,9	0,59
125—158	1,95	0	0	5,25	0,016	345	0,89	210	1,05
158—168	7,36	0	0	7,1	0,080	0	0	379	7,18
Остаток и потери . . .	1,57	—	—	—	—	—	—	—	—
Весь продукт	25,36	3,3	0,84	—	0,096	—	8,18	—	8,82

Примечание. Расчет количества кислородсодержащих соединений произведен на основании данных, приведенных ниже.

Данные табл. 1 показывают, что полученный продукт характеризуется явно выраженной неоднородностью. Фракционный состав продукта, распределение эфирных чисел по фракциям и, в частности, весьма высокое эфирное число наибольшей по весу фракции с т. кип. 158—168° показывают, что основным продуктом реакции является сложный эфир. Наряду с эфиром образуются некоторые количества кислоты, концентрирующейся во фракции с т. кип. 158—168°, и альдегида, находящегося преимущественно во фракции с т. кип. 80—110°.

Распределение гидроксильных чисел по фракциям позволяет считать, что содержащийся в катализате спирт является исходным непрореагировавшим н. бутанолом. Строение полученных сложного эфира и альдегида установлено специальным исследованием.

Строение сложного эфира

Из фракции с т. кип. 158—168° были удалены кислоты, после чего выделена узкая фракция, кипящая в пределах 165—167° (2, 92 г). Характеристика выделенной фракции дана в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика фракции с т. кип. 165—167°

	Температура кипения в °С	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Эфирное число
Найдено	165—167	0,8694	1,4088	387,5
Литературные данные для н. бутилового эфира н. масляной кислоты [10]	166,4	0,872	1,4049	388,7

Сравнение найденных величин и констант бутилбутирата, приведенных в литературе, позволяет заключить, что полученный эфир является н. бутиловым эфиром н. масляной кислоты.

Для более полной идентификации исследуемого эфира весь нейтральный продукт реакции, выкипающий в пределах 158—168°, был подвергнут омылению. Выделенный при омылении спирт в количестве 1 г выкипал в пределах 116—118° и характеризовался следующими константами: d_4^{20} 0,8109; n_D^{20} 1,3984.

Температура плавления полученного из него фенилуретана 60° (перекристаллизован из легкого бензина). Проба смешения с фенилуретаном н. бутилового спирта не дала депрессии температуры плавления. Константы н. бутилового спирта по литературным данным [11]: т. кип. 117,7°; d_4^{20} 0,810; n_D^{20} 1,3993; температура плавления фенилуретана 61°. Таким образом, доказано, что спирт, полученный при омылении исследуемого эфира, является н. бутиловым спиртом.

Соль органической кислоты, находившаяся в щелочной вытяжке, была разложена 15%-ной H_2SO_4 и экстрагирована серным эфиром. Было выделено 2,5 г продукта, выкипавшего в пределах 162—163,5°, что соответствует температуре кипения масляной кислоты. Полученная кислота идентифицирована по физическим константам и кислотному числу (см. табл. 3), а также температуре плавления амида и анализу серебряной соли.

Таблица 3

Характеристика кислоты, полученной при омылении фракции с т. кип. 158—168°

	Температура кипения в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Кислотное число	Температура плавления амида в °С
Найдено	162—163,2	0,9564	1,3982	616,2	114,5—115
Литературные данные для н. масляной кислоты [10]	163,5	0,9590	1,3979	636,5	115

Проба смешения амида исследуемой кислоты с амидом н. масляной кислоты депрессии не дала. Серебряная соль, полученная из выделенной кислоты, анализировалась на содержание серебра.

Найдено %: Ag 55,48
$C_4H_7O_2Ag$. Вычислено %: Ag 55,34

Таким образом, доказано, что исследуемый эфир является н. бутиловым эфиром н. масляной кислоты.

Идентификация альдегида

Альдегид, содержащийся во фракции с т. кип. 80—110°, охарактеризован по его 2,4-динитрофенилгидразону. Последний был получен путем обработки указанной фракции солянокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина и обладал т. пл. 121—122° (перекисталлизован из этанола). По литературным данным, температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона н. масляного альдегида 122° [13]. Проба смешения депрессии температуры плавления не дала. Таким образом, доказано, что полученный в результате реакции альдегид является н. масляным альдегидом.

Установление строения полученных продуктов реакции позволяет определить их количества в исследуемом катализате (см. табл. 1). На основании приведенных выше чисел гидроксильного, кислотного и эфирного,

характеризующих продукт до разгонки на фракции, и данных табл. 1 составлен баланс реакции:

Введено в реакцию н. бутанола	34,5 г
Найдено в катализате:	
н. Бутанола	10,60 г
Бутилбутирата, н. масляного альдегида и н. масляной кислоты	12,63 г
Других жидких и газообразных продуктов . .	10,67 г
Всего	33,90 г

Из приведенного баланса видно, что из 34,5 г введенного в реакцию н. бутанола 23,2 г обнаружено в катализате в виде непрореагировавшего спирта и кислородсодержащих продуктов его превращения. Если предположить, что весь остальной н. бутиловый спирт превратился в углеводороды, то даже в этом случае кислородсодержащие продукты превращения бутанола значительно преобладают над углеводородной частью. Следовательно, если бы н. бутиловый спирт был промежуточным продуктом в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода, то в продуктах этого синтеза преобладали бы кислородсодержащие соединения, что противоречит всем известным экспериментальным данным о составе продуктов синтеза на железных катализаторах в примененных условиях опыта. Этим доказано, что н. бутиловый спирт в данных условиях не может рассматриваться как промежуточный продукт в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода.

Поведение н. бутилового спирта было изучено также в условиях синтеза углеводородов под атмосферным давлением. Применялся типичный для синтеза из окиси углерода и водорода осажденный железо-медный катализатор, активированный щелочью. Опыт проводился при 240°; газ синтеза, состоявший из CO и H_2 в отношении 1 : 1, подавался на катализатор с объемной скоростью около 100 $час^{-1}$. Наряду с окисью углерода и водородом газ синтеза содержал 3% пара н. бутилового спирта. Фракционный состав и данные анализа полученного продукта приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика продукта, полученного при добавлении н. бутилового спирта в газ синтеза при атмосферном давлении

Температура кипения фракции в °C	Содержание фракции в продукте в %	Кислотное число	Гидроксильное число	Эфирное число	Содержание альдегида (C_4H_8O) во фракции в %
До 100	16,9	—	—	—	35,6
100—130	34,2	1,67	720	30,8	—
130—170	15,3	33,9	182	229,3	0
Твердый остаток.	33,6	—	—	—	—

Данные табл. 4 показывают, что в условиях синтеза под атмосферным давлением н. бутиловый спирт претерпевает те же превращения, что и в описанных выше опытах под давлением.

Поведение н. пропилового спирта в условиях синтеза

н. Пропиловый спирт (т. кип. 96,6—97,0°; d_4^{20} 0,8039; n_D^{20} 1,3853) вводился в реактор описанным выше способом. Перед добавлением н. пропилового спирта в исходный газ катализатор работал в обычных условиях синтеза углеводородов (300°, 20 атм) в течение десяти суток и показал весьма высокую активность. При скорости поступления исходного газа в 30 л/час производительность всего объема катализатора составляла около 4 г

углеводородов в час, а степень превращения окиси углерода достигала 90%. В опытах с добавлением спирта н. C_3H_7OH поступал из капельницы со скоростью, приблизительно равной указанной скорости образования углеводородов, а скорость подачи исходного газа была уменьшена втрое и, таким образом, значительная часть активной поверхности катализатора оставалась свободной.

При этой уменьшенной скорости поступления исходного газа синтез углеводородов (до прибавления пропилового спирта в исходный газ) характеризовался следующими данными (табл. 5).

Таблица 5

Скорость поступления газа синтеза в л/час	Контракция в %	Степень превращения в %	Выход углеводородов в мл/час	
			жидких	газообразных
10	59	89,4	0,98	310

В капельницу было загружено 27 г пропилового спирта, который поступил в реактор за 9,5 час. При этом было получено жидких продуктов 34,26 г и газообразных углеводородов 4000 мл, т. е. на 1100 мл больше, чем за то же время в обычных условиях. Через 4,5 часа после начала опыта по добавлении спирта была отобрана проба отходящего газа и произведен ее анализ. Приводим данные анализа исходного и конечного газов в процентах:

Газ	CO_2	C_nH_m	CO	H_2	CH_4
Исходный	—	—	47,0	53,0	—
Конечный	43,3	5,7	4,3	43,2	3,6

Пользуясь предложенной некоторыми из нас [9] формулой для расчета контракции

$$K = \frac{3a_1 + 2b_1 - c_1 - d_1}{3a_2 + 2b_2 - c_2 - d_2},$$

где a_1, b_1, c_1, d_1 представляют собой долю CO_2, CO, H_2 и CH_4 в исходном газе, а a_2, b_2, c_2, d_2 — долю этих же компонентов в отходящем газе, находим величину контракции, равную 57,6% (экспериментально найденная величина контракции — 59,0%).

Применяя расчетный метод [9], составляем баланс реакции:

В 1 м³ исходного газа содержится	470 л CO + 530 л H_2
В 0,424 м³ конечного газа содержится	19 л CO + 194 л H_2
Всего вступило в реакцию	451 л CO + 336 л H_2

Из вступившего в реакцию газа:

Превратилось в CO_2	194 л CO	
Превратилось в H_2O	—	63 л H_2
Превратилось в CH_4	16 л CO	32 л H_2
Превратилось в высшие углеводороды (C_nH_{2n})	241 л CO	241 л H_2

В весовом выражении:

	C в г	H в г	O в г
В прореагировавшем газе содержится	242,0	30,0	322,2
В полученной CO_2 содержится	104,0	—	278,0
В полученной H_2O содержится	—	5,6	45,0
В полученном CH_4 содержится	8,6	2,9	—
В полученных высших углеводородах содержится	129,0	21,5	—
В продуктах реакции содержится	241,6	30,0	323,0

Как видно из приведенных выше данных, во время опыта с прибавлением н. пропилового спирта синтез углеводородов продолжался с прежней интенсивностью и степень превращения CO достигала 96%.

Полученные в опыте жидкие продукты реакции были подвергнуты исследованию. После фракционирования в отдельных фракциях определялись альдегидные, гидроксильные, кислотные и эфирные числа (см. табл. 6)

Таблица 6

Характеристика продуктов, полученных при добавлении н. пропилового спирта в газ синтеза

Температура кипения фракции в °C	Вес фракции в г	Содержание альдегида в %	Содержание альдегида в г	Гидроксильное число	Содержание спиртов в г	Кислотное число	Содержание кислот в г	Эфирное число	Содержание эфиров в г
45—70	1,4	26,5	0,37	—	—	—	—	—	—
70—95	19,65	6,5	1,30	533	11,20	0,5	—	50,5	2,04
95—150	2,5	—	—	665	1,77	40,0	0,13	75	0,39
Остаток	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Потери	4,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Реакционная вода . . .	3,0	3,6	0,11	200	0,64	—	—	—	—
Весь продукт . .	34,25	—	1,78	—	13,61	—	0,13	—	2,43

Примечание. Разгонка производилась из колбочки Фаворского.

Расчет содержания различных кислородных соединений произведен исходя из того, что процесс превращения н. пропилового спирта в условиях синтеза протекает аналогично превращанию н. бутилового спирта. Данные табл. 6 показывают, что количество непрореагировавшего пропилового спирта превышает 50 %. Общее количество кислородсодержащих продуктов превращения н. пропилового спирта составило не менее 4,4 г. На долю жидких углеводородных продуктов реакции приходится не более 10—11 г.

При достигнутой в условиях опыта степени превращения окиси углерода за счет синтеза из окиси углерода и водорода в течение 9,5 час. должно было образоваться ~ 7 г жидких и не менее 2900 мл газообразных углеводородов (см. табл. 5). Если даже принять, что все остальные жидкие и газообразные углеводородные продукты реакции образовались за счет превращения н. пропилового спирта, то количество образовавшихся таким образом углеводородов оказалось бы приблизительно равным количеству действительно полученных кислородсодержащих продуктов превращения н. пропилового спирта.

Этот факт, а также относительно малая степень превращения спирта в условиях, когда значительная часть активной для синтеза поверхности остается незанятой и имеет место практически полное превращение окиси углерода, показывает, что и н. пропиловый спирт не может рассматриваться как промежуточный продукт в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода.

Обсуждение полученных результатов

Произведенное исследование показало, что ни бутиловый, ни пропиловый спирты не могут рассматриваться как промежуточные продукты в синтезе углеводородов. Это исследование показало далее, что над железными

катализаторами синтеза углеводородов в описанных условиях опытов протекает сложно-эфирная конденсациия н. бутилового и н. пропилового спиртов.

$$2C_4H_9OH \rightarrow C_3H_7COOC_4H_9 + 2H_2. \quad (I)$$

$$2C_3H_7OH \rightarrow C_2H_5COOC_3H_7 + 2H_2. \quad (II)$$

Сложноэфирная конденсация спиртов подробно изучалась многими авторами. На основании имеющихся в литературе данных [14, 15, 16] можно считать наиболее вероятным следующий механизм, предполагающий наличие трех последовательно протекающих процессов:

$$C_4H_9OH \rightarrow C_3H_7CHO + H_2. \quad (III)$$

$$C_3H_7CHO + H_2O \rightarrow C_3H_7COOH + H_2. \quad (IV)$$

$$C_3H_7COOH + C_4H_9OH \rightarrow C_3H_7COOC_4H_9 + H_2O. \quad (V)$$

Состав полученных в наших опытах продуктов реакции хорошо согласуется с механизмом, описываемым приведенной схемой [уравнения (III), (IV), (V)].

Предствляется весьма существенным, что в ряду рассматриваемых превращений первые два — (III) и (IV) — являются реакциями окисления, причем в реакции (IV) окисляющим агентом служит вода. Сопоставление последнего обстоятельства с установленной нами ранее [8, 17, 18] способностью изучаемых железных катализаторов ускорять в условиях синтеза из окиси углерода и водорода реакцию окисления окиси углерода водяным паром показывает, что способность этих катализаторов ускорять реакции окисления водой носит, повидимому, более общий характер.

Способность железных катализаторов ускорять реакции окисления не ограничиваются, однако, реакциями с участием воды. Уравнение (III) свидетельствует о способности исследуемых контактов в условиях синтеза углеводородов катализировать процессы дегидрирования спиртов. Установленная в настоящем и предыдущих исследованиях [8, 17, 18] способность железных катализаторов синтеза углеводородов ускорять в условиях синтеза различные реакции окисления должна рассматриваться как одно из важнейших их свойств, определяемых неразрывным единством реакций восстановления и окисления.

С этой точки зрения представляется весьма вероятным, что разнообразные кислородсодержащие соединения, являющиеся побочными продуктами в синтезе углеводородов, образуются в результате окислительно-восстановительных превращений каких-либо кислородсодержащих продуктов синтеза, являющихся первичными по отношению к остальным кислородным соединениям. Таким первичным продуктом побочной реакции мог бы, например явиться альдегид, образующийся из соответствующих олефинов и $CO + H_2$. Основанием для возможных возражений против такого механизма может послужить распространенное мнение [7], что реакции подобного рода плохо идут на железных катализаторах и что в результате подобных реакций должны образовываться примерно равные количества альдегидов и спиртов нормального и изостроения.

За последнее время, однако, в литературе появились сообщения [19], согласно которым в присутствии карбонила и гидрокарбонила железа может быть осуществлена каталитическая реакция между олефинами, окисью углерода и водородом, приводящая к образованию спиртов нормального строения при полном отсутствии спиртов изостроения. Это обстоятельство указывает на возможность указанного течения реакции.

ВЫВОДЫ

1. Доказано, что спирты не могут рассматриваться, как промежуточные соединения в синтезе углеводородов.

2. Установлено, что железные катализаторы синтеза углеводородов способны в условиях синтеза ускорять реакции окисления спиртов и альдегидов.

3. Высказано предположение о возможных путях образования различных кислородсодержащих соединений, являющихся побочными продуктами в синтезе углеводородов.

Институт нефти
Академии Наук СССР

Поступило
16. II. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Орлов, ЖРХО 40, 1142, 1588 (1908).
2. O. C. Elvins, A. W. Nash, Nature 18, 154 (1926).
3. D. F. Smith, C. O. Howk, R. L. Golden, J. Am. Chem. Soc. 52, 3221 (1930).
4. Е. Н. Фирсанова, Химия твердого топлива 8, 892 (1937).
5. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН 1, 65 (1943).
6. H. H. Storch. Chem. Eng. Progress 44, 469 (1948).
7. C. C. Hall, Ind. Chem. 25, 163 (1949).
8. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Ю. Б. Каган, И. В. Калечиц, Труды Института нефти АН СССР 1, вып. II, 306 (1950).
9. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Труды Института нефти АН СССР, 2 (1952).
10. Т. Э. Справ. физ.-хим. техн. вел., 1, 219, Изд. сов. энц., М. (1927).
11. M. H. Fourmier, Bull. Soc. Chim. France 7, 23 (1910).
12. J. A. Mitschell, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 53, 1881 (1931).
13. Ch. Allen, J. Am. Chem. Soc. 52, 2957, (1930).
14. С. Л. Лельчук и М. В. Велтистова, ПОХ 4, 245 (1937).
15. С. О. Лельчук, М. В. Велтистова и Е. Я. Гаврилова, ПОХ 5, 287 (1938).
16. Д. Н. Васкевич, Диссертация, Москва, 1946.
17. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Ю. Б. Каган, ДАН 67, 1029 (1949).
18. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, ДАН 78, 275 (1951).
19. J. W. Reppe, Acetylene Chemistry, New York, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Ю. А. АРБУЗОВ

РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ БУТАДИЕНА-1,3 К *p*-НИТРОЗОТОЛУОЛУ

В предыдущих статьях [1, 2] были сообщены результаты исследования реакции нитрозобензола с бутадиеном-1,3. Было найдено, что бутадиен-1,3 присоединяется к нитрозобензолу по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина. Строение продукта присоединения бутадиена-1,3 к нитрозобензолу было установлено на основании изучения продуктов его восстановления.

В настоящей работе изучена реакция бутадиена-1,3 с *p*-нитрозотолуолом, в результате которой должен был образоваться 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазин (I):

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + O{=}N{-}C_7H_7 = \underset{(I)}{\overbrace{CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}O{-}N(C_7H_7){-}}}$$

Первый опыт присоединения бутадиена к *p*-нитрозотолуолу проводился следующим образом. В ампулу запаивались *p*-нитрозотолуол и бутадиен, взятый в избытке. Ампула помещалась в баню с холодной водой на сутки. За течением реакции легко было следить по изменению окраски раствора. Вначале раствор был окрашен в зеленый цвет, а через сутки раствор принял светлокоричневую окраску. Затем ампула вскрывалась и избыточный бутадиен испарялся. Продукт реакции перекристаллизовывался сначала из циклогексана, а затем из этилового спирта. Были получены бесцветные игольчатые кристаллы, имеющие т. пл. 46—47°. Из результатов элементарного анализа полученного вещества следовало, что оно имеет формулу $C_{11}H_{13}ON$, т. е. представляет собой продукт присоединения 1 молекулы бутадиена-1,3 к 1 молекуле *p*-нитрозотолуола. В этом опыте продукт присоединения был получен с выходом 57% от теории.

Следующие опыты присоединения бутадиена к *p*-нитрозотолуолу проводились при 0° в присутствии растворителей (хлороформа, серного эфира). В колбу, охлаждаемую во льду, помещались *p*-нитрозотолуол, растворитель и бутадиен. Через 1—2 суток колба вынималась из ледяной бани, растворитель отгонялся, а продукт реакции или перегонялся с водяным паром, или перегонялся в вакууме. В этих опытах выход продукта присоединения составлял 80—90% теоретического количества.

Продукт присоединения бутадиена к *p*-нитрозотолуолу хорошо растворим при нагревании в циклогексане, метиловом спирте, этиловом спирте, серном эфире. На холоду хорошо растворим в ледяной уксусной кислоте и хлороформе. Практически не растворим в воде. Перегоняется без разложения в вакууме (т. кип. 112—113° при 3 мм) и с водяным паром. Исследо-

вание продукта присоединения бутадиена к *p*-нитрозотолуолу показало, что он представляет собой 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазин (I).

При восстановлении продукта присоединения цинковой пылью и уксусной кислотой получен 4-*p*-толиламинобутен-2-ол-1 (II), который охарактеризован кристаллическим дибензоильным производным (III) (т. пл. 130—131°). Действием на 4-*p*-толиламинобутен-2-ол-1 (II) уксусным ангидридом получено диацетильное производное (IV). При окислении последнего перманганатом калия в ацетоне образовался N-ацетил-N-*p*-толилглицин (V).

При восстановлени 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина (I) цинковой пылью и уксусной кислотой в жестких условиях был получен 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррол (VI). Последний получается и при нагревании 4-*p*-толиламинобутен-2-ола-1 (II) с раствором хлористого цинка в уксусной кислоте. При окислении 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола (VI) перманганатом калия или хлорным железом образовался 1-*p*-толилпиррол (VII).

При восстановлении 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина (I) натрием и этиловым спиртом или натрием и н.бутиловым спиртом был получен N-кротил-*p*-толуидин (VIII), который охарактеризован бензоильным производным (IX) и ацетильным производным (X). При окислении ацетильного производного (X) перманганатом калия в ацетоне образовался N-ацетил-N-*p*-толилглицин (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина

Опыт 1 *. В ампулу, охлаждаемую смесью спирта и твердой двуокиси углерода, помещалось 12,1 г (0,1 мол.) *p*-нитрозотолуола и 21 г бутадиена. Ампула запаивалась и помещалась в баню с холодной водой (5—10°) на сутки. В течение первых 3 час. ампула время от времени встряхивалась. Через 3,5 часа весь *p*-нитрозотолуол перешел в раствор. Через сутки раствор принял светлокоричневую окраску, а на стенках ампулы выделились желто-коричневые кристаллы. Ампула охлаждалась,

* Опыт проведен студенткой Н. Л. Федюкиной.

вскрывалась, и не вступивший в реакцию бутадиен испарялся. Продукт реакции перекристаллизовывался из 30 мл циклогексана. Горячий раствор отфильтровывался от небольшого осадка. На фильтре осталось ~0,8 г желтого мелкокристаллического вещества. При охлаждении фильтрата выпали бледножелтые кристаллы, которые отсасывались, промывались циклогексаном и затем дважды перекристаллизовывались из 20 мл этилового спирта. Получено 10,0 г бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 46—47°. Выход 57% от теории.

Найдено %: C 75,51; 75,58; H 7,47; 7,44; N 8,18; 8,20
$C_{11}H_{13}ON$. Вычислено %: C 75,40; H 7,48; N 7,99

Опыт 2 *. В колбу помещался раствор 9,6 г (0,08 мол.) *p*-нитрозотолуола в 75 мл хлороформа. Колба охлаждалась во льду и вводился бутадиен (11 г). Через сутки колба вынималась из ледяной бани и хлороформ отгонялся. Остаток перегонялся с водяным паром. Перешедшее в дестиллат кристаллическое вещество отфильтровывалось и перекристаллизовывалось из метилового спирта. Получено 11,3 г 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в виде бесцветных игл; т. пл. 46—47°. Выход 81% от теории.

Опыт 3. В охлаждаемый во льду раствор 72,7 г (0,6 мол.) *p*-нитрозотолуола в 600 мл хлороформа введено 75 г бутадиена. Колба с реакционной смесью оставлялась во льду на сутки. Затем хлороформ отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 94,2 г 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина с т. кип. 112—113° при 3 мм. Выход 90% от теории. После одной перекристаллизации из этилового спирта получены бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 47—48°.

Найдено %: C 75,40; 75,27; H 7,62; 7,83; N 7,97; 8,02
$C_{11}H_{13}ON$. Вычислено %; C 75,40; H 7,48; N 7,99

Опыт 4. В колбу помещалось 30,3 г (0,25 мол.) *p*-нитрозотолуола и 500 мл серного эфира. Колба ставилась в ледяную баню, вводилось 35 г бутадиена и реакционная смесь оставлялась во льду на 2 суток. Затем эфир отгонялся, а остаток перегонялся с водяным паром. Перешедший в дестиллат продукт присоединения отсасывался и перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 35,0 г 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в виде бесцветных игл; т. пл. 47—48°. Выход 80% от теории.

Восстановление 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина цинковой пылью и уксусной кислотой в 4-*p*-толиламинобутен-2-ол-1

В склянку емкостью 500 мл помещался раствор 17,5 (0,1 мол.) 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 200 мл ледяной уксусной кислоты и вносилось 20 г цинковой пыли. Склянка запиралась пробкой и энергично встряхивалась в течение 10 мин. Затем вносилось еще 20 г цинковой пыли и склянка встряхивалась еще в течение 20 мин. Реакционная смесь разбавлялась 200 мл воды и затем добавлялось при охлаждении 275 г едкого кали. Далее смесь перегонялась с водяным паром для удаления летучих веществ. Было собрано 0,5 л дестиллата. Содержимое перегонной колбы фильтровалось в горячем состоянии. Фильтрат охлаждался и извлекался 5 раз бензолом (5·100 мл.). Бензольный раствор промывался водой, бензол отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 13,8 г 4-*p*-толиламинобутен-2-ола-1 с такими константами: т. кип. 158—159° при 3 мм; d_4^{20} 1,0553; n_D^{20} 1,5761; найдено MR_D 55,57; вычислено MR_D

---

* Опыт проведен студенткой Н. Л. Федюкиной.

54,06; EMR_D 1,51. Выход 78% от теории. 4-p-Толиламинобутен-2-ол-1 — бесцветная густая жидкость; при хранении постепенно желтеет.

Найдено %: C 74,40; 74,21; H 8,80; 8,86; N 7,74; 7,72
$C_{11}H_{15}ON$. Вычислено %: C 74,54; H 8,53; N 7,90

Дибензоильное производное 4-p-толиламинобутен-2-ола-1

В склянку емкостью 100 мл помещалось 5,32 г (0,03 мол.) 4-p-толиламинобутен-2-ола-1 и 60 г 10 %-ного раствора едкого натра. Затем в течение 25 мин. вносилось в 6 приемов при постоянном энергичном встряхивании 14,1 г (0,1 мол.) хлористого бензоила. Избыточный хлористый бензоил омылялся при подогревáнии. Кристаллический продукт бензоилирования отфильтровывался и растворялся в эфире. Эфирный раствор промывался водой, 5%-ным раствором едкого натра, 3%-ной соляной кислотой и снова водой. Эфир отгонялся, а продукт бензоилирования высушивался в эксикаторе над серной кислотой. Получено 11,0 г дибензоильного производного 4-p-толиламинобутен-2-ола-1 с т. пл. 127,5—130°. Выход 95% от теории. После двух перекристаллизаций из этилового спирта т. пл. 130—131°.

Найдено %: C 77,88; 77,88; H 6,02; 6,24; N 3,74; 3,79
$C_{25}H_{23}O_3N$. Вычислено %: C 77,90; H 6,02; N 3,63

Диацетильное производное 4-p-толиламинобутен-2-ола-1

Раствор 17,7 г (0,1 мол.) 4-p-толиламинобутен-2-ола-1 в 60 мл уксусного ангидрида нагревался в колбе, снабженной обратным холодильником, на кипящей водяной бане в течение 3,5 час. Затем уксусная кислота и уксусный ангидрид отнонялись в вакууме при 50 мм, а остаток перегонялся при 2 мм. Получено 23,4 г диацетильного производного 4-p-толиламинобутен-2-ола-1 (бесцветная густая жидкость) со следующими константами: т. кип. 167—168° при 2 мм; d_4^{20} 1,0855; n_D^{20} 1,5260; найдено MR_D 73,89; вычислено MR_D 72,66; EMR_D 1,23. Выход 90% от теории.

Найдено %: C 68,78; 68,67; H 7,40; 7,55; N 5,28; 5,25
$C_{15}H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 68,94. H 7,33; N 5,36

Окисление диацетильного производного 4-p-толиламинобутен-2-ола-1 в N-ацетил-N-p-толилглицин

К раствору 2,61 г (0,01 мол.) диацетильного производного 4-p-толиламинобутен-2-ола-1 в 100 мл сухого ацетона добавлялся в течение $2^3/_4$ час. при непрерывном перемешивании раствор 4,7 г (0,03 мол.) перманганата калия в 300 мл сухого ацетона. На следующий день осадок отфильтровывался, промывался ацетоном и экстрагировался 50 мл воды. Водный экстракт извлекался хлороформом и затем подкислялся разбавленной соляной кислотой. Осадок отсасывался, промывался холодной водой и высушивался в эксикаторе над серной кислотой. Получено 1,15 г N-ацетил-N-p-толилглицина с т. пл. 173—176°. Выход 56% от теории. После перекристаллизации из горячей воды т. пл. 175,5—177°. Литературные данные [3]: т. пл. 174—175°; [4]: т. пл. 175—176°.

Найдено %: C 63,79; 63,69; H 6,31; 6,34; N 6,79; 6,92
$C_{11}H_{13}O_3N$. Вычислено %: C 63,75; H 6,33; N 6,76

Смешанная проба с N-ацетил-N-p-толилглицином (т. пл. 175—177°), полученным путем окисления перманганатом калия в ацетоне N-аллилацет-p-толуидида, расплавилась при 175—177°.

Превращение 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррол

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с широкой внутренней трубкой, помещался раствор 17,5 г (0,1 мол.) 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Было внесено 25 г цинковой пыли и колба встряхивалась. Произошло сильное разогревание, доходившее до бурного кипения реакционной смеси, длившегося в течение нескольких минут. Далее реакционная смесь кипятилась в течение 5 час. К охлажденной смеси добавлялись вода (100 мл) и 40%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции. Затем смесь перегонялась с водяным паром. В дестиллат перешло почти бесцветное кристаллическое вещество, которое отсасывалось и высушивалось в эксикаторе над серной кислотой. Получено 10,9 г 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола с т. пл. 87—90°. Выход 69 % от теории. После двух перекристаллизаций из метилового спирта т. пл. 92—93°.

Найдено %: C 83,06; 83,14; H 8,24; 8,24; N 8,68; 8,56
$C_{11}H_{13}N$. Вычислено %: C 82,97; H 8,23; N 8,80

Превращение 4-*p*-толиламинобутен-2-ола-1 в 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррол

В колбу помещались 17,7 г (0,1 мол.) 4-*p*-толиламинобутен-2-ола-1 и раствор 10 г безводного хлористого цинка в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Колба снабжалась обратным холодильником, и смесь кипятилась в течение 5 час. Затем к охлажденной смеси добавлялось 100 мл воды и 100 г едкого натра. 1-*p*-Толил-2,5-дигидропиррол отгонялся с водяным паром, отфильтровывался и высушивался. Получено 11,4 г 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола с т. пл. 87—90°. Выход 71% от теории. После двух перекристаллизаций из метилового спирта т. пл. 92—93°.

Окисление 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола перманганатом калия в 1-*p*-толилпиррол

К раствору 4,78 г (0,03 мол.) 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола в 100 мл сухого ацетона добавлялся в течение $2^1/_2$ час. при постоянном перемешивании раствора 4,7 г (0,03 мол.) перманганата калия в 300 мл сухого ацетона. На следующий день осадок отфильтровывался и ацетон отгонялся. К остатку добавлялось 50 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1). Смесь перегонялась с водяным паром. Перешедший в дестиллат 1-*p*-толилпиррол отсасывался, промывался водой и высушивался в эксикаторе над серной кислотой. Получено 2,20 г 1-*p*-толилпиррола с т. пл. 81—83°. Выход 47 % от теории. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 82—83°.

Смешная проба с 1-*p*-толилпирролом (т. пл. 82—83°), приготовленным из слизевокислого *p*-толуидина, расплавилась без депрессии. Литературные данные [5]: т. пл. 82°; [6]: т. пл. 79—79,5°.

Окисление 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола хлорным железом в 1-*p*-толилпиррол

К раствору 3,18 г (0,02 мол.) 1-*p*-толил-2,5-дигидропиррола в 60 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) добавлялся при перемешивании раствор 13,5 г (0,05 мол.) шестиводного хлорного железа в 50 мл воды и смесь оставлялась стоять на 1 час. Затем 1-*p*-толилпиррол отгонялся с водяным паром. Получено 2,62 г 1-*p*-толилпиррола с т. пл. 82—83°. Выход 83% от теории. После перекристаллизации из этилового спирта температура плавления не изменилась.

Смешанная проба с 1-*p*-толилпирролом (т. пл. 82—83°), приготовленным из слизевокислого *p*-толуидина, расплавилась при 82—83°.

Восстановление 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина натрием и спиртом в N-кротил-*p*-толуидин

Опыт 1. В круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную широким рогатым форштоссом и обратным холодильником с широкой внутренней трубкой, помещался раствор 35,0 г (0,2 мол.) 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 650 мл абсолютного этилового спирта. Раствор нагревался до кипения и в течение 10 мин. вносилась 50 г (~2,2 г-ат) натрия в крупных кусках. Смесь нагревалась до полного растворения натрия, охлаждалась и подкислялась разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Спирт отгонялся с водяным паром. Далее добавлялся 40%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции и смесь перегонялась с водяным паром. В дестиллат перешло светложелтое масло, которое было отделено. Водный слой экстрагировался 3 раза эфиром (3·100 мл); эфирная вытяжка соединялась с ранее отделенным маслом, и раствор высушивался безводным сернокислым натрием. Остаток после отгонки эфира фракционировался в вакууме. Получено 22,3 г N-кротил-*p*-толуидина с такими константами: т. кип. 96—97° при 3 мм; d_4^{20} 0,9458; n_D^{20} 1,5505; найдено MR_D 54,34; вычислено MR_D 52,53; EMR_D 1,81. Выход 69% от теории. N-кротил-*p*-толуидин — бесцветная довольно подвижная жидкость; при хранении постепенно желтеет. Литературные данные [7]: т. кип. 135° при 33 мм.

Найдено %: C 81,85; 81,76; H 9,38; 9,27; N 8,55; 8,55
$C_{11}H_{15}N$. Вычислено %: C 81,93; H 9,38; N 8,69

Опыт 2. В трехлитровую круглодонную колбу, соединенную через рогатый форштосс с обратным холодильником, помещался раствор 35,0 г (0,2 мол.) 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 700 мл абсолютного н.бутилового спирта. Раствор нагревался до кипения и вносилось в течение 10 мин. 50 г (~2,2 г-ат) натрия в крупных кусках. Затем реакционная смесь нагревалась до полного растворения натрия. Дальнейшая обработка велась, как в опыте 1. Получено 20,0 г N-кротил-*p*-толуидина с такими константами: т. кип. 96—97° при 3 мм; d_4^{20} 0,9465; n_D^{20} 1,5505; найдено MR_D 54,30; вычислено MR_D 52,53; EMR_D 1,77. Выход 62% от теории.

Бензоилирование N-кротил-*p*-толуидина

В склянку помещалось 6,45 г (0,04 мол.) N-кротил-*p*-толуидина и 40 г 10%-ного раствора едкого натра. Затем в течение 20 мин. вносилось в 5 приемов 8,4 г (0,06 мол.) хлористого бензоила. После добавления каждой порции хлористого бензоила склянка запиралась пробкой и энергично встряхивалась. Избыточный хлористый бензоил омылялся при подогревании. Продукт бензоилирования растворялся в эфире и эфирный раствор промывался водой, 5%-ным раствором едкого натра, 5%-ной соляной кислотой и снова водой. Эфирный раствор высушивался безводным сернокислым натрием. Остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Получено 9,17 г N-кротилбенз-*p*-толуидида (IX) со следующими константами: т. кип. 168—170° при 2 мм; d_4^{20} 1,0597; n_D^{20} 1,5781; найдено MR_D 83,09; вычислено MR_D 81,26; EMR_D 1,83. Выход 86% от теории. N-Кротилбенз-*p*-толуидид (IX) — почти бесцветная густая жидкость.

Найдено %: C 81,87; 81,90, H 7,29; 7,22; N 5,31; 5,20
$C_{18}H_{19}ON$. Вычислено %: C 81,47; H 7,22; N 5,28

Ацетилирование N-тротил-*p*-толуидина

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 8,06 г (0,05 мол.) N-кротил-*p*-толуидина и 15 мл уксусного ангидрида. Колба нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 час. Далее уксусная кислота и уксусный ангидрид отгонялись в вакууме при 45 мм, а остаток перегонялся при 3 мм. Получено 9,20 г N-кротилацет-*p*-толуидида (X) с такими константами: т. кип. 120—120,5° при 3 мм; d_4^{20} 1,0001; n_D^{20} 1,5292; найдено MR_D 62,71; вычислено MR_D 61,77; EMR_D 0,94. Выход 91% от теории. N-Кротилацет-*p*-толуидид (X) — бесцветная густая жидкость.

Найдено %: C 77,08; 77,08; H 8,46; 8,47; N 7,16; 7,20
$C_{13}H_{17}ON$. Вычислено %: C 76,81; H 8,43; N 6,89

Окисление N-кротилацет-*p*-толуидида в N-ацетил-*p*-толилглицин[7]

К раствору 2,03 г (0,01 мол.) N-кротилацет-*p*-толуидида в 100 мл сухого ацетона прибавлялся в течение 3 час. при непрерывном перемешивании раствор 4,7 г (0,03 мол.) перманганата калия в 300 мл сухого ацетона. На следующий день осадок отфильтровывался, промывался ацетоном и экстрагировался 50 мл воды. Водный экстракт извлекался хлороформом и подкислялся разбавленной соляной кислотой. Осадок отсасывался, промывался холодной водой и высушивался в эксикаторе над серной кислотой. Получено 0,56 г N-ацетил-N-*p*-толилглицина с т. пл. 172—175°. Выход 27% от теории. После перекристаллизации из горячей воды т. пл. 175—177°.

Смешанная проба с N-ацетил-N-*p*-толилглицином (т. пл. 175,5—177°), полученным при окислении диацетильного производного 4-*p*-толиламино-бутен-2-ола-1, расплавилась при 175—177°.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась реакция *p*-нитрозотолуола с бутадиеном-1,3.
2. Показано, что бутадиен-1,3 присоединяется к *p*-нитрозотолуолу по схеме диенового синтеза с образованием 2-*p*-толил-3,6-дигидроортоксазина.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 344 (1952).
2. Ю. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 547 (1952).
3. C. Paal, G. Otten, Ber. **23**, 2587 (1890).
4. C. A. Bischoff, A. Hausdörfer, Ber. **25**, 2280 (1892).
5. A. Pictet, Ber. **37**, 2792 (1904).
6. Ю. К. Юрьев, Ber. **59**, 1944 (1936); ЖОХ **7**, 267 (1937).
7. W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc. 198 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Ю. А. АРБУЗОВ и Т. А. МАСТРЮКОВА

РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 К НИТРОЗОБЕНЗОЛУ

В предыдущих сообщениях [1,2] было показано, что бутадиен-1,3 и другие диеновые углеводороды (пентадиен-1,3, гексадиен-2,4) присоединяются к ароматическим нитрозосоединениям по схеме диенового синтеза с образованием производных 3,6-дигидроортоксазина:

$$\begin{array}{c} >C{=} \\ -C \\ | \\ -C \\ {=}C< \end{array} + \begin{array}{c} N-Ar \\ \| \\ O \end{array} = \begin{array}{ccc} & >C & \\ -C & & N-Ar. \\ \| & & | \\ -C & & O \\ & >C & \end{array}$$

В настоящей работе была изучена реакция циклогексадиена-1,3 с нитрозобензолом, в результате которой должен был образоваться 2-фенил-3,6-эндоэтилен-3,6-дигидроортоксазин (I):

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CH & & CH_2 \\ & CH & \end{array} + \begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ \| \\ O \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & CH_2 & N-C_6H_5. \\ \| & | & | \\ CH & CH_2 & O \\ & CH & \end{array}$$

(I)

При получении циклогексадиена-1,3 нами была использована описанная Циглером [3] реакция бромирования циклогексена при помощи N-бромсукцинимида. Было найдено, что при бромировании сукцинимида, по Циглеру, N-бромсукцинимид получается только с выходом 67% от теоретического количества. Мы несколько изменили методику бромирования и получили N-бромсукцинимид с выходом 88% от теории. При бромировании циклогексена N-бромсукцинимидом был получен 3-бромциклогексен-1 с выходом 73% от теории. При отщеплении бромистого водорода от 3-бромциклогексена-1 при помощи хинолина был получен циклогексадиен-1,3 только с выходом 44% от теории. Поэтому мы решили несколько изменить методику приготовления циклогексадиена-1,3 из 3-бромциклогексена-1. 3-Бромциклогексен-1 действием уксуснокислого натрия превращался с выходом 89% от теории в ацетат циклогексен-1-ола-3. При нагревании последнего с бисульфатом калия был получен циклогексадиен-1,3 с выходом 66% от теории.

Как оказалось, реакция присоединения циклогексадиена-1,3 к нитрозобензолу гладко протекает в растворе серного эфира или этилового

спирта при охлаждении льдом. Продукт присоединения представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 65—66°. Исследование продукта присоединения показало, что он является 2-фенил-3,6-эндо-этилен-3,6-дигидроортоксазином (I).

При восстановлении продукта присоединения цинковой пылью и уксусной кислотой было получено кристаллическое вещество с т. пл. 64,5—65,5°, представляющее собой 4-фениламиноциклогексен-2-ол-1 (II). При ацетилировании аминоспирта (II) уксусным ангидридом получено диацетильное производное (III), имеющее т. пл. 56—57,5°. Наличие двойной связи в диацетильном производном (III) было показано каталитическим гидрированием его, которое привело к образованию диацетильного производного 4-фениламиноциклогексанола-1 (IV), имеющего т. пл. 122—123°.

CH — CH, CH CH_2 N — C_6H_5, CH CH_2 O, CH (I) →
NH — C_6H_5; CH; CH CH_2; CH CH_2; CH; OH (II) →
CH_3CO — N — C_6H_5; CH; CH CH_2; CH CH_2; CH; $OCOCH_3$ (III)

(I) ↘ ↙ (II): NH — C_6H_5; CH; CH CH_2; CH CH_2; CH_2 (V)

(III) ↓: CH_3CO — N — C_6H_5; CH; CH_2 CH_2; CH_2 CH_2; CH; $OCOCH_3$ (IV)

Ранее было найдено [4], что при восстановлении 2-фенил-3,6-дигидро-ортоксазина (продукта присоединения бутадиена-1,3 к нитрозобензолу) натрием и этиловым спиртом образуется 1-фениламинобутен-2. Последний был получен также и при восстановлении натрием и этиловым спиртом 4-фениламинобутен-2-ола-1, приготовленного путем восстановления 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина цинковой пылью и уксусной кислотой.

При восстановлении натрием и спиртом 2-фенил-3,6-эндоэтилен-3,6-дигидроортоксазина (I) и 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 (II) должен был получиться 3-фениламиноциклогексен-1 (V). 3-Фениламиноциклогексен-1 (V) в литературе не описан и был синтезирован нами из 3-бром-циклогексена-1 и анилина. Бензоильное производное 3-фениламиноциклогексена-1 имело т. пл. 85—86°.

При восстановлении натрием и этиловым спиртом 2-фенил-3,6-эндо-этилен-3,6-дигидроортоксазина (I) происходило сильное осмоление и выделить из продуктов реакции ожидаемый амин (V) не удалось. При восстановлении 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 (II) натрием и изоамиловым спиртом был получен с низким выходом амин с температурой кипения и показателем лучепреломления, близкими к таковым 3-фениламиноциклогексена-1 (V). Однако приготовленное из этого амина бензоильное производное имело т. пл. 72,5—74,5°. Причина несовпадения температур плавления бензоильных производных, возможно, заключается в том, что при восстановлении натрием и изоамиловым спиртом 4-фениламиноцикло-

гексен-2-ола-1 (II) произошла изомеризация образующегося в результате восстановления 3-фениламиноциклогексена-1 (V) путем перемещения двойной связи в циклогексеновом цикле. Такого рода изомеризацию наблюдал Нельдехен [5] при действии натрием и изоамиловым спиртом на 3-фениламиноциклопентен-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение циклогексадиена-1,3

N-Бромсукцинимид. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой и охлаждаемую смесью снега с солью, помещался раствор 12,8 г (0,32 мол.) едкого натра в 70 мл воды и добавлялось 32,0 г (0,323 мол.) сукцинимида. Как только сукцинимид растворился, прибавлялось в течение 1 часа 20 мин. 17 мл брома. Выделившийся N-бромсукцинимид отфильтровывался, промывался 80 мл ледяной воды и высушивался в эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 50,8 г N-бромсукцинимида. Выход 88% от теории.

3-Бромциклогексен-1. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 150 мл четыреххлористого углерода, 82,1 г (1 мол.) циклогексена и 42,6 г (0,24 г-ат. активного брома) N-бромсукцинимида. Смесь кипятилась на водяной бане в течение $1^1/_2$ час. После охлаждения реакционной смеси сукцинимид отфильтровывался и промывался 50 мл четыреххлористого углерода. Фильтрат переносился в перегонную колбу, четыреххлористый углерод и не вошедший в реакцию циклогексен отгонялись, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 28,1 г 3-бромциклогексена-1 с т. кип. 78—79° при 39 мм. Выход 73% от теории, считая на N-бромсукцинимид.

Циклогексадиен-1,3. В перегонную колбу емкостью 100 мл, снабженную небольшим елочным дефлегматором, помещалось 18,5 г (0,12 мол.) 3-бромциклогексена-1 и 46,5 г (0,36 мол.) свежеперегнанного хинолина. Колба нагревалась на металлической бане до 140—150°, а под конец реакции температура бани повышалась до 170°. Приемник охлаждался смесью снега и соли. Полученный дестиллат промывался разбавленной соляной кислотой, затем водой, высушивался над хлористым кальцием в присутствии гидрохинона и перегонялся над натрием. Получено 4,08 г дважды перегнанного циклогексадиена-1,3 со следующими константами: т. кип. 79,5—80° при 736 мм; d_4^{20} 0,8394; n_D^{20} 1,4750; найдено MR_D 26,87; вычислено MR_D 26,77. Выход 44% от теории.

Ацетат циклогексен-1-ола-3. В колбу помещалось 29,5 г (0,36 мол.) свежесплавленного уксуснокислого натрия, 120 мл ледяной уксусной кислоты и 40 г (0,25 мол.) 3-бромциклогексена-1. Через 36 час. реакционная смесь была разбавлена 350 мл воды и уксусная кислота нейтрализовалась содой. Верхний слой отделялся, промывался водой и высушивался плавленым поташом. После фракционирования под вакуумом получено 31,0 г (89% от теории) ацетата циклогексен-1-ола-3 с такими константами: т. кип. 58—59° при 9 мм; d_4^{20} 1,0020; n_D^{20} 1,4588; найдено MR_D 38,24; вычислено MR_D 38,13.

Циклогексадиен-1,3. В перегонную колбу емкостью 50 мл, снабженную небольшим елочным дефлегматором, помещалось 30,2 г (0,215 мол.) ацетата циклогексен-1-ола-3 и 3 г тонко растертого свежесплавленного бисульфата калия. Колба нагревалась на металлической бане до 145—155°. Приемник охлаждался смесью льда и соли. Дестиллат вторично перегонялся с 2 г бисульфата калия. Вновь полученный дестиллат промывался водой, 5%-ным раствором едкого натра, снова водой, высушивался над хлористым кальцием в присутствии гидрохинона и перегонялся. Получено 11,3 г (66 % от теории) циклогексадиена-1,3 со следующими кон-

стантами: т. кип. 80—80,5° при 739 мм; d_4^{20} 0,8409; n_D^{20} 1,4751; найдено MR_D 26,83; вычислено MR_D 26,77.

Получение нитрозобензола

В круглодонную колбу емкостью $1^1/_2$ л, снабженную механической мешалкой, помещался раствор 25 г хлористого аммония в 800 мл воды и добавлялось 50 г (42 мл) нитробензола. Затем в течение 20 мин. прибавлялось небольшими порциями 65 г цинковой пыли. Через 5 мин. смесь начала разогреваться и в конце реакции температура поднялась до 65°. Окись цинка отфильтровывалась под вакуумом и промывалась 150 мл горячей воды. Фильтрат переливался в бутыль, которая помещалась в охладительную смесь. Быстро начали выпадать кристаллы β-фенилгидроксиламина. Когда температура понизилась до —2°, было прибавлено 130 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое бутыли было перемешано и она снова помещалась в охладительную смесь. К полученному раствору сернокислого β-фенилгидроксиламина прибавлялся колотый лед. Когда смесь охладилась до —5°, был быстро прилит охлажденный во льду раствор 30 г двухромовокислого натрия в 100 мл воды. Бутыль встряхивалась в течение нескольких минут, после чего полученный нитрозобензол отфильтровывался под вакуумом, промывался водой и перегонялся с водяным паром. Приемник охлаждался льдом. Перешедший в дестиллат нитрозобензол отфильтровывался, промывался водой и высушивался в эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 23,7 г (55% от теории) чистого, не требующего дальнейшей очистки нитрозобензола, имеющего т. пл. 65—66°.

Присоединение циклогексадиена-1,3 к нитрозобензолу

Опыт 1. В колбу помещалось 5,35 г (0,05 мол.) нитрозобензола, 50 мл эфира и 5,00 г (0,06 мол.) циклогексадиена-1,3. Колба была поставлена в баню со льдом. Через 2 часа на стенках колбы начали появляться блестящие кристаллы продукта присоединения. Реакция полностью прошла за сутки. Затем эфир отгонялся и продукт присоединения перекристаллизовывался из этилового спирта. Получено 8,45 г бесцветного мелкокристаллического вещества с т. пл. 65—66°. Выход 90% от теории. 2-Фенил-3,6-эндоэтилен-3,6-дигидроортоксазин хорошо растворяется при нагревании в метиловом спирте, этиловом спирте, ацетоне, циклогексане; почти нерастворим в воде.

	Найдено %:	C 76,90; 76,95;	H 7,00; 7,03;	N 7,36; 7,47
$C_{12}H_{13}ON$.	Вычислено %:	C 76,97;	H 7,00;	N 7,48

Опыт 2. К раствору 5,35 г (0,05 мол.) нитрозобензола в 80 мл этилового спирта прибавлялось 5,00 г (0,06 мол.) циклогексадиена-1,3. Колба была помещена в баню со льдом на сутки. Затем спирт отгонялся с водяной бани, а остаток перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 8,05 г (86% от теории) 2-фенил-3,6-эндоэтилен-3,6-дигидроортоксазина с т. пл. 65—66°.

4-Фениламиноциклогексен-2-ол-1 (II)

В склянку емкостью 100 мл помещался раствор 3,7 г (0,02 мол.) 2-фенил-3,6-эндоэтилен-3,6-дигидроортоксазина в 40 мл ледяной уксусной кислоты. Затем в течение 25 мин. было внесено в 4 приема 8 г цинковой пыли. После добавления каждой порции цинковой пыли склянка запиралась пробкой и энергично встряхивалась. Реакционная смесь разбавлялась 20 мл воды, осадок отфильтровывался и промывался на фильтре 30 мл горячего бензола. Фильтрат нейтрализовался раствором едкого натра и

горячий раствор экстрагировался 3 раза бензолом. Бензол отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 3,6 г 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 с т. кип. 168—168,5° при 3,5 мм и 172,5—173,5° при 5 мм. Выход 96% от теории. Продукт восстановления представлял собой очень густую бесцветную жидкость и при стоянии закристаллизовался. После перекристаллизации из смеси эфира и циклогексана (1 : 1) т. пл. 64,5—65,5°.

Найдено %: C 76,22; 76,42; H 8,00; 7,96; N 7,32; 7,26
$C_{12}H_{15}ON$. Вычислено %: C 76,16; H 7,99; N 7,40

Пикрат получен в эфире. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 142,5—143,5° (с разложением).

Найдено %: N 13,43; 13,59
$C_{18}H_{18}O_8N_4$ Вычислено %: N 13,39

Диацетильное производное 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 (III)

В колбу помещался раствор 8,5 г (0,045 мол.) 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 в 40 мл уксусного ангидрида. Колба снабжалась обратным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем уксусная кислота и избыточный уксусный ангидрид отгонялись в вакууме при 50 мм, а остаток перегонялся при 3,5 мм. Получено 12,0 г (выход 98 % от теории) диацетильного производного 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1, имеющего т. кип. 181—182° при 3,5 мм. Диацетильное производное представляло собой очень густую бесцветную жидкость. При стоянии вещество закристаллизовалось. После перекристаллизации из циклогексана т. пл. 56—57,5°.

Найдено %: C 70,41; 70,59; H 6,99; 6,95; N 5,00; 4,93
$C_{16}H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 70,30; H 7,01; N 5,12

Диацетильное производное 4-фениламиноциклогексанола-1 (IV)

8,2 г (0,03 мол.) диацетильного производного 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 растворялись в 90 мл абсолютного эфира и восстанавливались в присутствии 1 г платинированного угля (10% Pt) при комнатной температуре и обычном давлении. В течение 50 мин. поглотилось 672 мл водорода (0°,760 мм). Катализатор отфильтровывался и эфир отгонялся. Остаток закристаллизовался. После перекристаллизации из лигроина получено 7,2 г (87% от теории) диацетильного производного 4-фениламиноциклогексанола-1 с т. пл. 122—123°.

Найдено %: C 69,90; 69,92; H 7,69; 7,57; N 4,88; 4,88
$C_{16}H_{21}O_3N$. Вычислено %: C 69,79; H 7,69; N 5,08

Восстановление 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 (II) натрием и изоамиловым спиртом

В круглодонную колбу емкостью 1 л, соединенную через рогатый форштосс с обратным холодильником, помещался раствор 5,5 г (0,03 мол.) 4-фениламиноциклогексен-2-ола-1 в 220 мл безводного изоамилового спирта. Раствор нагревался до кипения и вносилось в несколько приемов 10,5 г натрия. Затем колба нагревалась до полного растворения натрия. Реакционная смесь охлаждалась и прибавлялась соляная кислота до кислой реакции. Изоамиловый спирт отгонялся с паром, а оставшийся в перегонной колбе раствор обрабатывался поташом до щелочной реакции и экстрагировался бензолом. Бензол отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 0,68 г вещества с т. кип. 146—147° при 13 мм и n_D^{20} 1,5803. Приготовленное из него бензоильное производное после перекристаллизации из этилового спирта плавилось при 72,5—74,5°.

3-Фениламиноциклогексен-1 (V)

К 36,8 г (0,39 мол.) свежеперегнанного анилина прибавлялся небольшими порциями раствор 20,4 г (0,127 мол.) 3-бромциклогексена-1 в 45 мл абсолютного эфира. Сразу начал выпадать осадок, колба разогрелась и эфир слегка закипел. Реакционная смесь была оставлена на ночь. Затем был добавлен 10%-ный раствор едкого натра до растворения осадка. Эфирный слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром и соединенный эфирный раствор высушивался над плавленым едким кали. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 18,3 г (выход 83% от теории) 3-фениламиноциклогексена-1 с такими константами: т. кип. 132,5—133° при 7 мм; d_4^{20} 1,0222; n_D^{20} 1,5804; найдено MR_D 56,42; вычислено: MR_D 54,95; EMR_D 1,47.

Найдено %: C 83,30; 83,32; H 8,83; 8,93; N 7,85; 7,76
$C_{12}H_{15}N$. Вычислено %: C 83,18; H 8,73; N 8,09

Бензоильное производное 3-фениламиноциклогексена-1

1,7 г (0,01 мол.) 3-фениламиноциклогексена-1 эмульгировались в 7 мл 10%-ного раствора едкого натра. Затем при энергичном встряхивании прибавлялось в 3 приема 2,1 г (0,015 мол.) хлористого бензоила. Осадок отфильтровывался, промывался водой и перекристаллизовывался из этилового спирта. Получено 1,97 г бензоильного производного 3-фениламиноциклогексена-1 с т. пл. 85—86°. Выход 72% от теории.

Найдено %: C 82,31; 82,42; H 6,84; 6,88; N 5,09; 5,00
$C_{19}H_{19}ON$. Вычислено %: C 82,28; H 6,90; N 5,05

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась реакция циклогексадиена-1,3 с нитрозобензолом.
2. Показано, что циклогексадиен-1,3 присоединяется к нитрозобензолу по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-эндоэтилен-3,6-дигидроортоксазина.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15. X. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Арбузов, ДАН 60, 993 (1948); Изв. АН СССР, ОХН № 2, 344 (1952).
2. Ю. А. Арбузов и Н. Л. Федюкина, ДАН 60, 1173 (1948).
3. K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann, E. Winkelmann, Lieb. Ann. 551, 80 (1942).
4. Ю. А. Арбузов, ДАН 63, 531 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 547 (1952).
5. F. Noeldehen, Ber. 33, 3348 (1900).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН и З. С. ВОЛКОВА

СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ацетали этиленгликоля представляют, несомненно, теоретический и практический интерес. Известно, что многие производные этиленгликоля и, особенно, его эфиры находят широкое применение в различных областях промышленности и лабораторной практики [1—3]. Большой вклад в изучение α-гликолей был сделан русскими учеными: Марковниковым [4], Эльтековым [5], Фаворским [6], и др. В результате этих работ было открыто общее свойство α-гликолей к реакции изомеризации в соответствующие альдегиды и кетоны и, в частности, пинаколиновая перегруппировка, и доказан механизм этих превращений [7]. Наряду с научными достижениями в данной области были получены и практически ценные вещества, например диоксан Фаворского, значение которого трудно переоценить. В реакции образования диоксана Фаворский констатировал также превращения этиленгликоля в циклический ацеталь

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \quad | \\ \diagdown OCH_2\end{matrix}$$

(I)

Этиленгликоль, обладая симметричной структурой, ведет себя во многих реакциях как соединение, в состав которого входят две гидроксильные группы различной реакционноспособности. Проявление этого свойства обнаруживается в необходимости создания различных условий для реакций образования моно- и дипроизводных этиленгликоля. Иллюстрацией могут служить синтезы моно- и диэфиров этиленгликоля, простых и сложных [8—13], а также — моно- и диалкилацеталей этиленгликоля.

Последние представляют предмет настоящего исследования. Причина кажущейся неравнозначности гидроксильных групп этиленгликоля в том, что течение реакции протекает ступенчато. В образовавшемся монопроизводном этиленгликоля симметричность нарушена и появление новых радикалов или групп также оказывает влияние на реакционноспособность оставшейся гидроксильной группы.

Алкилацетали этиленгликоля получались по методам, разработанным нами ранее для синтеза ацеталей из виниловых эфиров и одноатомных спиртов [14—15]. Моноалкилацетали этиленгликоля образуются лишь термическим путем, тогда как соответствующие диалкилацетали — преимущественно каталитическим путем. С большой легкостью протекают превращения с образованием циклического ацеталя $CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \quad | \\ \diagdown OCH_2\end{matrix}$. В образовании алкилацеталей этиленгликоля отмечается ряд особенностей. Моноалкилацетали этиленгликоля получаются в молярных соотношениях винилового эфира и этиленгликоля (2 : 1), тогда как при эквимолекулярных соотношениях реагирующих веществ образуется вещество (I) вместо ожидаемого моноалкилацеталя. Диалкилацетали этиленгликоля

образуются каталитическим путем при условии добавления к виниловому эфиру этиленгликоля, содержащего катализатор. Обратный порядок добавления реагентов, так же как добавление катализатора к смеси их, ведет к сдвигу реакции в сторону образования метилдиоксана (I).

Наблюденные реакции при синтезе алкилацеталей этиленгликоля могут быть выражены нижеследующими уравнениями:

$$CH_2=CHOR + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{нагревание}} \begin{cases} \xrightarrow{(1:1)} CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} \text{(I)} + ROH \; (R=C_2H_5, C_4H_9) \\ \xrightarrow{(2:1)} CH_3CH\begin{matrix} OR \\ \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} + CH_2=CHOR \; (R=C_2H_5) \\ \qquad \text{(II)} \end{cases}$$

$$2CH_2=CHOR + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{каталитически}]{H^+} \underset{\text{(III)}}{CH_3CH\begin{matrix} OR \\ | \\ OCH_2CCH_2O \end{matrix}\!\!\begin{matrix} RO \\ \\ \end{matrix}\!\!>CHCH_3} \; (R=C_2H_5)$$

$$2CH_2=CHOC_4H_9 + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{нагревание}} \begin{cases} \nearrow CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \text{(IV)} \\ \searrow CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 & H_9C_4O \\ & \\ OCH_2 - CH_2O & \end{matrix}\!\!>CHCH_3 \end{cases}$$

$$2CH_2=CHOC_4H_9 + HOCH_2CR_2OH \xrightarrow[\text{каталитически}]{H^+} \uparrow \quad \text{(V)}$$

$$2CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix} OCH_2CH_2OH \\ \\ OCH_2CH_2OCHCH_3 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} \text{(VI)} + C_2H_5OH$$

$$2CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 & H_5C_2O \\ & \\ OCH_2-CH_2O & \end{matrix}\!\!>CHCH_3 \longrightarrow \underset{\text{(VII)}}{CH_3CH\begin{matrix} \qquad\qquad\quad OC_2H_5 \\ OCH_2CH_2OCHCH_3 \\ \\ OCH_2CH_2OCHCH_3 \\ \qquad\qquad\quad OC_2H_5 \end{matrix}} + CH_3CH(OC_2H_5)_2$$

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 & H_5C_2O \\ & \\ OCH_2 & CH_2O \end{matrix}\!\!>CHCH_3 \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} + CH_3CH(OC_2H_5)_2$$

Весьма вероятно, что ацетализация одной гидроксильной группы этиленгликоля вызывает повышение активности водорода оставшейся гидро-

ксильной группы, вследствие чего происходит циклизация моноацеталя с выделением спирта:

$$CH_2=CHOR+HOCH_2CH_2OH\rightarrow CH_3CH\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix}\rightarrow CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big|+ROH.$$

Наличие избытка винилового эфира, повидимому, влечет за собой образование водородной связи, препятствующей превращению моноацеталя в циклический ацеталь:

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix}+CH_2=CHOR\rightarrow CH_3\overset{R}{\overset{|}{C}}H\diagdown OCH_2CH_2OH\ldots\ \overset{CH_2=CH}{|}OR$$

В согласии с оксониевой теорией Шостаковского [17, 18, 19] наличие Н-ионов в каталитических реакциях активирует молекулы виниловых эфиров с образованием оксониевых комплексов, благодаря чему реакция протекает более энергично и захватывает оба гидроксила этиленгликоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез β-оксиэтилэтилацеталя (II)

Смесь из 144 г (2 г-мол.) винилэтилового эфира с т. кип. 35,6—36° при 760 мм (n_D^{20} 1,3378; d_4^{20} 0,7531) и 62 г (1 г-мол.) этиленгликоля с т. кип. 92,5° при 8 мм, n_D^{20} 1,4320, нагревалась во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали объемом в 0,5 л. Температура реакции поддерживалась 200—225°, продолжительность нагревания 12—15 час. При этом развивалось давление в 25—35 атм. по манометру. Из автоклава было выгружено 194,6 г гомогенной, соломенно-желтой, прозрачной, подвижной жидкости. Потери за счет улетучивания избыточного винилэтилового эфира равны 11,42.

Продукты реакции подвергались фракционированной разгонке в вакууме в токе азота, пропущенного через щелочной раствор пирогаллола, концентрированную серную кислоту, щелочь. Было выделено два продукта β-оксиэтилацеталь (II) с т. кип. 59,2—60° при 2,5 мм в количестве 91,15 г с выходом 68% от теории и продукт (VI) с т. кип. 129—130° при 2 мм в количестве 7,75 г (7% от теории на этиленгликоль).

β-Оксиэтилэтилацеталь имеет следующие физические константы: т. кип. 59,2—60° при 2,5 мм; 55,75° при 2 мм; n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,9753; MR_D 34,64; вычислено для $C_6H_{14}O_3$ MR_D 34,719; найдено M 132,4; 132,6; вычислено M 134,2.

Найдено %: C 53,80; 53,71; H 10,48; 10,54
$C_6H_{14}O_3$. Вычислено %: C 53,73; H 10,45

β-Оксиэтилэтилацеталь получен нами впервые. Он представляет собой бесцветную, подвижную, прозрачную жидкость без запаха. Растворим в эфире, бензоле, лучше в спирте и воде. Реагирует довольно энергично с металлическим натрием. Доказательством его строения служили реакции гидролиза с количественным определением по ацетальдегиду и синтезом из него как спиртовой компоненты ацеталя при взаимодействии его с винилэтиловым эфиром.

Гидролиз β-оксиэтилэтилацеталя

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OCH_2CH_2OH \end{matrix} + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + C_2H_5OH + HOCH_2CH_2OH$$

На холоду гидролиз β-оксиэтилэтилацеталя 2%-ной серной кислотой не доходил до конца и давал выход в 88—94%. Гидролиз был изменен следующим образом: навеска вещества нагревалась в запаянной ампуле с 50 мл 2%-ной серной кислоты на водяной бане в течение 2—4 час. Затем содержимое ампулы переносилось в мерную колбу и доводилось до метки дестиллированной водой. Для определения содержания ацетальдегида бралось по 10 мл раствора.

Определение ацетальдегида проводилось приблизительно 0,2 N бисульфитом натрия, избыток которого оттитровывался 0,1N иодом *. Навеска 0,5703 г после гидролиза была разбавлена до 200 мл дестиллированной водой. На 10 мл данного раствора ушло 4,25 мл 0,1 N иода, что соответствует 99,89% от теоретического. Расчет производится по формуле:

$$\% \text{ ацеталя} = \frac{(a-b)\cdot MK}{V\cdot 200},$$

где a — количество мл 0,1 N J_2 на слепой опыт; b — количество мл 0,1N J_2 на титрование избыточного бисульфита натрия; M — мол. вес; K — поправка иода (0,9662); V — навеска.

Ацетализация β-оксиэтилэтилацеталя

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OCH_2CH_2OH \end{matrix} + CH_2{=}CH-OC_2H_5 \xrightarrow{H^+} CH_3CH\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \quad H_5C_2O \\ \text{(III)} \\ \diagdown OCH_2\;\; CH_2O \end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagdown \\ \diagup\end{matrix}CHCH_3$$

К смеси из 34 г (0,25 г-мол.) β-оксиэтилэтилацеталя и 18 г (0,25 г-мол) винилэтилового эфира добавлена одна капля 33%-ной соляной кислоты в качестве катализатора. Реакция протекает с экзотермическим эффектом и быстрым повышением температуры от 22 до 78°. Смесь периодически встряхивалась до начала падения температуры, после чего была оставлена на ночь. Продукты реакции подвергались фракционированной разгонке в токе азота. После нескольких разгонок выделено 35,15 г чистого вещества (67,8% от теории).

Константы полученного продукта (III): т. кип. 85—85,5° при 5 мм; 67,5—68° при 2 мм; n_D^{20} 1,4112; d_4^{20} 0,9274; MR_D 55,15; вычислено для $C_{10}H_{22}O_4$ MR_D 54,952. Найдено M 189—190,8; вычислено M 206,3.

Найдено %: C 57,80; 57,80; H 10,69; 10,85
$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 58,25; H 10,68

Соединение (III) будет более подробно охарактеризовано ниже при описании его синтеза из этиленгликоля. Получение диацеталя описано в одном патенте; из констант приведена лишь т. кип. 97° при 13 мм [20].

β-Оксиэтил-β-этоксиэтилиденоксиэтилацеталь (VI) — бесцветная, прозрачная, без запаха жидкость, растворимая в эфире и очень хорошо в

* Методику определения см. [16].

спирте и воде, чрезвычайно гигроскопична. Т. кип. 129—130°; n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 1,063; MR_D 55,13; вычислено для $C_{10}H_{22}O_5$ MR_D 55, 163. Найденный молекулярный вес (криоскопически в бензоле) 224,8; 221. Вычислен для $C_{10}H_{22}O_5$ молекулярный вес 222,3.

Найдено %: C 51,70; 51,92; H 9,95; 10,00
$C_{10}H_{22}O_5$. Вычислено %: C 54,05; H 9,91

Расхождение полученных аналитических данных с теоретически рассчитанными нужно отнести за счет гигроскопичности продукта и возможного образования гидрата с $^1/_2$ H_2O, для которого % C 51,95; H 9,96. В пользу такого допущения говорят следующие факты: при многократных повторных разгонках всегда наблюдается отгонка незначительного количества воды, при взаимодействии с металлическим натрием продукт этот вначале реагирует очень бурно, но затем взаимодействие сильно замедляется и лишь при стоянии в течение 2—3 дней металлический натрий исчезает, прореагировав с продуктом.

При анализе свежеперегнанного продукта процентное содержание углерода повышается, но все же недостаточно.

Найдено %: C 52,33; 52,40; H 9,84; 9,88
$C_{10}H_{22}O_5$. Вычислено %: C 54,05; H 9,91

Гидролиз на холоду также не доходит до конца и дает выход в 90—91%. При нагревании в запаянной ампуле по вышеуказанному способу выход 98,92% от теоретически рассчитанного на молекулу $C_{10}H_{22}O_5 \cdot {}^1/_2$ H_2O.

Синтез диэтилацеталя этиленгликоля (III)

Синтез диацеталя проводился каталитическим путем под влиянием 33%-ной соляной кислоты. Опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, ртутным затвором с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. К винилэтиловому эфиру, помещенному в колбу, добавлялся каплями этиленгликоль, содержащий 0,025—0,05 г соляной кислоты на 0,5 г-мол. соединения (III). Обратный порядок добавления компонентов вызывал превращение в сторону образования циклического ацеталя (1). Условия синтеза приведены в таблице. Во всех опытах образуются два продукта: искомый диалкилацеталь (III) и вышекипящий продукт (VII).

Характеристика ацеталя (III): т. кип. 92° при 9 мм, 86° при 6 мм; n_D^{20} 1, 4110; d_4^{20} 0,9274; MR_D 55,14; вычислено для $C_{10}H_{22}O_4$ MR_D 54,952. Молекулярный вес криоскопически в бензоле найден равным: 190,9; 203 8; вычислено M 206,3.

Найдено %: C 57,91; 58,32; H 10,75; 10,78
$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 58,25; H 10,68

Гидролиз диалкилдиацеталя этиленгликоля (III)

$$CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5 & H_5C_2O \\ OCH_2 & CH_2O\end{matrix}CHCH_3 + 2H_2O \xrightarrow{H^+} 2CH_3CHO + 2C_2H_5OH + HOCH_2CH_2OH$$

Гидролиз проводился на холоду в эрленмейеровских колбах с пришлифованными пробками. Реакция протекает по изображенной нами схеме. Навеска вещества встряхивалась в эрленмейеровской колбе с притертой

Таблица

Синтез диацеталя этиленгликоля

№ опыта	Соотношения реагентов: $CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$ в г-мол	Соотношения реагентов: $HOCH_2{-}CH_2OH$ в г-мол.	Катализатор HCl (30%-ная) в мол.	Выход основного продукта в %	Выход побочного продукта в %	Способ обработки продуктов реакции и выделения в индивидуальном виде	Примечание
1	1	0,5	$42\cdot10^{-5}$	11,41	2,95	Перегонка в вакууме без нейтрализации катализатора	Добавление винилэтилового эфира к этиленгликолю. Основной продукт (I)
2	1	0,5	$42\cdot10^{-5}$	68,98	18,84	То же	Добавление этиленгликоля к виниловому эфиру
3	2	1	$42\cdot10^{-5}$	61,22	7,3	»	То же
4	2	1	$42\cdot10^{-5}$	66,6	20,1	Нейтрализация катализатора сухим пор. K_2CO_3, перегонка фильтрата в вакууме	»
5	2	1	$42\cdot10^{-5}$	63,4	17,2	То же	»
6	2	1	$42\cdot10^{-5}$	42,88	12,31	Нейтрализация 2%-ным K_2CO_3, отмывка водой, сушка над K_2CO_3 и перегонка в вакууме	»
7	2	0,5	$42\cdot10^{-5}$	65,97	12,95	Обработка продуктов реакции металлическим натрием и перегонка в вакууме	»
8	0,5	0,5	$42\cdot10^{-5}$	—	—	Перегонка в вакууме	Выделен единственный продукт — циклический ацеталь $CH_3CH{<}\begin{matrix}OCH_2\\ \vert\\ OCH_2\end{matrix}$

Примечание. Из данных таблицы видно, что наилучшие выходы продуктов получаются при соотношении реагентов 2 : 1 и при добавлении этиленгликоля + катализатор к виниловому эфиру. Обратный порядок прибавления реагентов, а также при соотношении их 1 : 1, как в оп. 1 и 8, приводит к образованию циклического ацеталя.

пробкой с 25 мл 2%-ной серной кислоты и 25 мл приблизительно 0,2 N $NaHSO_3$ до растворения ее. Затем оставлялась в течение 15 мин., после чего избыток бисульфита натрия оттитровывался 0,1 N иодом. Найдено диэтилацеталя этиленгликоля (III): 98,59; 99,57% от теории. Полученные данные соответствуют диэтилацеталю этиленгликоля (III). Диэтилтриацеталь этиленгликоля (VII) имеет следующие константы: т. кип. 149,5—150° при 2 мм; n_D^{20} 1,4235; d_4^{20} 0,9747; MR_D 76, 81; вычислено для $C_{14}H_{30}O_6$ 76,710. Найдено M 277,3; 280,0; вычислено M 294.

	Найдено %:	C 57,34; 57,11; 57,00; H 10,41; 10,32; 10,26
$C_{14}H_{30}O_6$.	Вычислено %:	C 57,14; H 10,20

При гидролизе диэтилтриацеталя этиленгликоля, протекающего по схеме

$$CH_3CH\begin{cases}OCH_2CH_2OCH(OC_2H_5)CH_3 \\ OCH_2CH_2OCH(OC_2H_5)CH_3\end{cases} + 3H_2O \xrightarrow{H^+} 3CH_3CHO + 2C_2H_5OH + 2HOCH_2CH_2OH,$$

в тех же условиях найдено продукта (VII): 97,86; 97,65% от теории.

По полученным данным выделенный продукт соответствует вышеприведенной формуле строения. Кроме перечисленных продуктов реакции, получается еще вышекипящая фракция, кипящая в широком интервале температур от 168° и выше 200° с частичным разложением, под конец кристаллизующаяся частично в холодильнике. Последняя фракция, получавшаяся в количестве ~ 1,5%, ближе не изучалась.

Синтез β-оксиэтилбутилацеталя (IV)

Опыт 1. Синтез β-оксиэтилбутилацеталя проводился в условиях, описанных для синтеза β-оксиэтилаэтилацеталя (II). При соотношении винил-н.-бутилового эфира и этиленгликоля 1 : 1 образуется вместо ожидаемого соединения циклический ацеталь (I). Из 53 г винил-н.-бутилового эфира с т. кип. 93,2—93,8° при 76 мм; n_D^{20} 1,4026; d_4^{20} 0,7790 и 31 г этиленгликоля с т. кип. 96° при 7 мм; n_D^{20} 1,4320 после первой разгонки получено:

Фр. 1, уловленная в змеевик, охлаждаемый при 14—15° и 2 мм 29,57 г; n_D^{20} 1,3982;

Фр. 2, т. кип. до 35° при 2 мм; 36,17 г; n_D^{20} 1,4018.

Остаток в колбе, разделившийся на два слоя, 6,20 г.

Из фракции 1, обработанной металлическим натрием, выделено 28 г циклического ацеталя этиленгликоля, имевшего т. кип. 81,5—82,5°; n_D^{20} 1,3975; d_4^{20} 0,9823; найдено MR_D 21,64; вычислено для $C_4H_8O_2$ MR_D 21,758.

Из фракции 2 при перегонке при атмосферном давлении выделено 35,6 г бутанола с т. кип. 116—118°; n_D^{20} 1,3995. Из остатка 2,7 г дибутилацеталя с т. кип. 181—184° при 758 мм, n_D^{20} 1,4080, и 1,7 г бутанола с т. кип. 115—120°. Таким образом, в результате вышеприведенной реакции получено:

1) $CH_3CH\begin{cases}OCH_2 \\ OCH_2\end{cases}$ . . . . 28,0 г (68,6% от теории)

2) C_4H_9OH . . . . 37,3 г (95% от теории)

3) $CH_3CH(OC_4H_9)_2$. . . 2,7 г (5,86% от теории)

Из полученных данных явствует, что реакция протекает следующим образом:

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + HOCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \quad (I)$$

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} + C_4H_9OH \quad (II)$$

$$CH_2 = CHOC_4H_6 + C_4H_9OH \rightarrow CH_3CH\,(OC_4H_9)_2. \quad (III$$

О п ы т 2. Условия реакции те же, но соотношения винил-н.-бутилового эифра и этиленгликоля равны 2 : 1 в молях. Из 100 г винил-н.-бутилового эфира и 31 г этиленгликоля было получено 127,6 г жидкости (потери 3,4 г), при первой разгонке которой выделены следующие фракции:
Фр. 1. Т. кип. 26—30° при 8 мм, 31,17 г (уловленная в змеевике при —14°).
Фр. 2. Т. кип. 32—72° при 3 мм, 10,53 г.
Фр. 3. Т. кип. 73—85° при 3 мм, 5,73 г.
Фр. 4. Т. кип. 138—147° при 3 мм, 58,31 г.
Фр. 5. Т. кип. 163—234° при 3 мм, 13,00 г с разложением.

Из фракции 1 после обработки металлическим натрием выделено 28,5 г винил-н.-бутилового эфира с т. кип. 93—93,6° при 758 мм n_D^{20} 1,4025. Из фракций 2 и 3 после аналогичной обработки получено 9,8 г (~ 6% от теории) дибутилацеталя с т. кип. 183—186°; n_D^{20} 1,4088.

Из фракции 4 после трехкратной перегонки выделено два продукта: один по константам соответствует β-оксиэтилбутилацеталю (IV) в количестве 17,5 г (21,6% от теории), второй дибутилдиацеталю этиленгликоля (V), в количестве 21,2 г, т. е. 16% от теории. Повторные опыты синтеза с варьированием продолжительности нагревания не привели к повышению выходов продуктов реакции.

β-Оксиэтилбутилацеталь — бесцветная, прозрачная жидкость; т. кип. 78—79° при 2 мм: 92—93° при 3 мм; n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,9435; MR_D 43,88; вычислено для $C_8H_{18}O_3$ MR_D 43, 955; найдено M 161,3; 161,4; вычислено M 162,22.

Найдено %: C 59,40; 59,19; H 11,20; 10,93
$C_8H_{18}O_3$. Вычислено %: C 59,26; H 11,11

Строение вещества (IV) доказано гидролизом и синтезом из него вещества (V) взаимодействием с винил-н.-бутиловым эфиром.

При гидролизе β-оксиэтилбутилацеталя, протекающего по схеме

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + C_4H_9OH + HOCH_2CH_2OH$$

в тех же условиях, что и для предыдущего продукта, найдено β-оксиэтилбутилацеталя (IV) 98,31; 99,03% от теории

Ацетализация β-оксиэтилбутилацеталя

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} + CH_2 = CH - OC_4H_9 \xrightarrow{H^+} CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \quad H_9C_4O \\ OCH_2CH_2O \end{matrix}CHCH_3$$

Из 9,5 г вещества (IV) и 6,0 г винил-н.-бутилового эфира в присутствии катализатора получено 12,8 г вещества (V) с выходом 85,5% от теории

со следующими константами: т. кип. 120,5—121° при 2 мм; n_D^{20} 1, 4220; d_4^{20} 0,9072; MR_D 73,50; вычислено для $C_{14}H_{30}O_4$ MR_D 73,424; найдено M 274,8; 274,2; вычислено M 262,4.

Найдено %: C 64,65; 64,36; H 11,64; 11,58
$C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 64,13; H 11,45

Таким образом, строение продукта (V) доказано двумя путями и не вызывает сомнений.

Характеристика продукта (V), выделенного при синтезе продукта (IV): т. кип. 120—121° при 2 мм; 128—129° при 2,5 мм; 137—138° при 3 мм; n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,9095; MR_D 73,20; вычислено для $C_{14}H_{30}O_4$ MR_D 73,424; найдено M 254,7; 256,8; вычислено M 262,4.

Найдено %: C 63,81; 63,94; H 11,60; 11,61
$C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 64,13; H 11,45

При гидролизе дибутилдиацеталя этиленгликоля (V)

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 & H_9C_4O \\ OCH_2 & CH_2O \end{matrix}CHCH_3 + 2H_2O \xrightarrow{H^+} 2CH_3CHO + 2C_4H_9OH + HOCH_2CH_2OH$$

найдено соединение (V): 97,88; 98,3% от теории.

Вышекипящие продукты не удалось расфракционировать и выделить из них индивидуальные соединения, так как при перегонке в вакууме сотых долей мм рт. ст. они разлагаются.

Синтез дибутилдиацеталя этиленгликоля (V) каталитическим путем

Было проведено два опыта в условиях синтеза диацеталя (III). Продукты реакции в первом опыте без предварительной нейтрализации катализатора подвергались фракционированной разгонке в вакууме в токе азота. Продукты второго опыта обрабатывались сухим поташом для нейтрализации катализатора.

Опыт 1. К 300 г винил-н.-бутилового эфира (3 г-мол.) добавлялся каплями этиленгликоль 93 г (1,5 г-мол.), содержащий 2 капли 33%-ной соляной кислоты. Разгонка продуктов реакции проводилась в вакууме в токе азота. Первая разгонка дала следующие результаты:

Фр. 1. Т. кип. 20—21° при 4 мм, 73,9 г; n_D^{20} 1,4008 (уловлена в змеевик охлажденный до —14—15°).

Фр. 2. Т. кип. 21—66° при 4 мм (главная масса 64—66°), 47,4 г; n_D^{20} 1,4055.

Фр. 3. Т. кип. 66° при 4 мм, 154,6 г; n_D^{20} 1,4147.

Фр. 4. Т. кип. 125—135° при 3 мм (главная масса 133—135°): n_D^{20} 1,4227. Остаток 20,5 г разлагается при попытке перегнать.

Из фракции 1 после обработки металлическим натрием выделено 72,0 г циклического ацеталя с т. кип. 81,5—82°; n_D^{20} 1,3987; d_4^{20} 0,9798; MR_D 21,67; вычислено для $C_4H_8O_2$ MR_D 21,758.

Из фракции 2 и 3, аналогичным образом обработанных металлическим натрием, получено 176,3 г дибутилацеталя с т. кип. 64° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4090.

Из фракции 4 после двукратной перегонки в вакууме в токе азота было выделено 65 г дибутилацеталя этиленгликоля с (14% от теории на этиленгликоль) т. кип. 128° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4222: d_4^{20} 0,9079; MR_D 73,33; вычисленно для $C_{14}H_{30}O_4$ MR_D 73, 422.

Опыт 2. Условия синтеза те же. количества компонентов винил-н.-бутилового эфира 300,0 г (3 г-мол.), этиленгликоля 93 г (1,5 г-мол.). По окончании реакции продукты перемешивались с растертым в порошок сухим поташом для нейтрализации катализатора, фильтровались и затем фильтрат был подвергнут фракционированной разгонке в вакууме в токе азота. Приводим данные первой разгонки:

Фр. 1. Т. кип. 20—21° при 40 мм (в змеевик), 19,87 г; n_D^{18} 1,4070.

Фр. 2. Т. кип. 40° при 40 мм, 11,80 г; n_D^{18} 1,4090.

Фр. 3. Т. кип. 101—105° при 42—45 мм, 64,35 г; n_D^{18} 1,4125.

Фр. 4. Т. кип. 125—172° при 42 мм, 229,0 г; n_D^{18} 1,4235.

Остаток в колбе 36,25 г; n_D^{18} 1,4145.

Первые три фракции обрабатывались 2%-ным раствором поташа, затем многократно водой, остаток весом 25,6 г после просушки над прокаленным поташом при перегонке оказался дибутилацеталем, имевшим т. кип. 182—185°; n_D^{20} 1,4085.

Из фракции 4 после многократных разгонок выделено 35 г вещества, соответствующего по константам (V). Главная масса фракции 4 оказалась также дибутилацеталем.

Продукт (V) обоих опытов, повторно перегнанный, имел следующие константы: т. кип. 128—130° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,9075; MR_D 73,36; вычислено для $C_{14}H_{30}O_4$ MR 73,424; найдено M 251,8; 256,3; вычислено M 262,3.

Найдено %: C 64,27; 64,11; H 11,62; 11,47
$C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено: % C 64,13; H 11,45

При гидролизе дибутилацеталя этиленгликоля (V)

$$CH_3CH(OC_4H_9)-O-CH_2CH_2-O-CH(OC_4H_9)CH_3 + 2H_2O \xrightarrow{H^+} 2CH_3CHO + 2C_4H_9OH + HOCH_2CH_2OH$$

найдено этиленгликоля (V) 98,6; 99,82 % от теории. Таким образом, взаимодействие винилбутилового эфира с этиленгликолем в присутствии катализатора (HCl) приводит к получению дибутилдиацеталя этиленгликоля (V), однако выход его равен ~15% от теоретически рассчитанного. Из полученных результатов следует, что диацеталь (V) чрезвычайно нестоек и претерпевает диспропорционирование в процессе реакции и разгонки в два направления:

$$CH_3CH(OC_4H_9)-OCH_2CH_2O-CH(OC_4H_9)CH_3 \nearrow CH_2=CHOC_4H_9 + HOCH_2CH_2OH$$
$$\searrow CH_2=CHOCH_2CH_2OH + C_4H_9OH$$

что приводит далее к образованию, за счет циклизации, ацеталя

$$CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix}$$

и за счет взаимодействия винил-н.-бутилового эфира и бутанола—дибутилацеталя. Повидимому, увеличение веса радикала R в ацеталях этиленгликоля с открытой цепью делает его менее устойчивым.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия синтеза β-оксиэтилалкилацеталей.
2. Найдены условия синтеза диалкилацеталей этиленгликоля.
3. Показана их способность к диспропорционированию и другим превращениям.
4. Из выделенных 6 соединений 5 соединений получены и описаны нами впервые.
5. Предложен механизм изученных превращений.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
20. XI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимаков, Окись этилена, 1946, стр. 194.
2. Там же, стр. 195.
3. Ам. пат. 2406504 (1946); 2382874 (1945); 2364438 (194). Анл. пат. 601612 (1948); ам. пат. 2442804 (1948) и др.
4. В. В. Марковников, Дииссертация, Казань, 1869.
5. А. П. Эльтеков, ЖРФХО 14, 355 (1882).
6. А. Е. Фаворский, ЖРФХО 38, 74 (1906).
7. А. Е. Фаворский, ЖРФХО 38, 741 (1906).
8. M. H. Palomaa, Ber. 35, 3300 (1902).
9. A. Wurtz, Ann. Chim. (3), 55, 431 (1895).
10. Walter Lippert, Lieb. Ann. 276, 174 (1893).
11. Ю. A. Drushell, G. R. Bancroft, C. 1918, т. 916.
12. F. Telegen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 667 (1938).
13. М. Б. Турова-Поляк, ЖПХ. 9, 696 (1936).
14. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 451 (1948).
15. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946).
16. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 1989 (1948).
17. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 674 (1943).
18. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 14, 102 (1944).
19. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 14, 1143 (1946).
20. С. 1931, 27; герм. пат.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. МЕДЗЫХОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Развитие полимеризационных процессов как основы для получения высокомолекулярных веществ повлекло за собой интенсивную разработку методов синтеза непредельных соединений и изучение их химических свойств [1]. За последнее десятилетие большое значение приобрели виниловые эфиры, в основу синтеза которых легла реакция винилирования, предложенная Фаворским и Шостаковским [2]. Основное внимание в этих исследованиях было обращено на реакцию взаимодействия ацетилена со спиртами и изучению свойств и превращений полученных эфиров [2].

Значительно менее изучены продукты взаимодействия ацетилена с азот- и серусодержащими соединениями. Литературные данные по получению азотсодержащих виниловых соединений и их полимеров большею частью патентного характера. Вместе с тем необходимо отметить, что этот класс соединений представляет большой интерес [3]. Изучение условий образования, свойств, реакций, характерных для азотсодержащих виниловых соединений, может способствовать более глубокому представлению о механизме превращений различных виниловых производных.

Значительный интерес из группы азотсодержащих виниловых соединений представляет N-винилпирролидон [4]. Поливинилпирролидон представляет собой полимер винилпирролидона. Синтез последнего осуществляется обычно по следующей схеме:

1,4-бутандиол → γ-бутиролактон → пирролидон → винилпирролидон.

Молекула поливинилпирролидона содержит карбамидные группы, аналогичные таковым белка:

$$
\begin{array}{ccc}
-\mathrm{C}- & \mathrm{N}- \\
\| & | \\
\mathrm{O} & \mathrm{H}
\end{array}
$$

Одновременно с предварительными опытами по получению пирролидона по указанной выше схеме мы провели работу по получению винилкапролактама и его полимера, как основанную на более доступном, освоенном нашей промышленностью сырье.

Можно предположить, что поливинилкапролактам, молекула которого тоже содержит карбамидные группы, будет обладать рядом ценных свойств. В литературе поливинилкапролактам не описан. О винилкапролактаме имеется краткое упоминание в американском патенте, где винилирование капролактама проводилось в среде толуола ацетиленом, разбавленным азотом, в присутствии калиевой соли пирролидона в качестве катализатора. Винилирование пирролидона, его производных (метилпирролидона), его гомологов (пиперидона и ε-капролактама) проводилось как в присутствии общеизвестных катализаторов процесса винилирования (щелочи, алкоголяты), так и при применении в качестве катализаторов солей лактамов, имидов, амидов. В качестве растворителей в реакцию можно вводить толуол, декалин, простые виниловые эфиры [5].

При получении винилкапролактама мы применяли в качестве катализатора едкое кали и впервые предложенный нами для реакции винилирования катализатор — калиевую соль ε-капролактама. В качестве растворителя применяли винилбутиловый эфир или толуол. Винилирование в присутствии винибутилового эфира как растворителя, с порошкообразным едким кали, как катализатором, показало, что даже при повышении температуры до 170—175° поглощение ацетилена происходит чрезвычайно вяло. Из реакционной массы было выделено большое количество непрореагировавшего ε-капролактама, смолы и лишь следы винилового соединения. Значительно лучшие результаты дает применение в качестве катализатора калиевой соли ε-капролактама. В этом случае получен винилкапролактам с хорошим выходом (71% от теории):

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop \underset{H}{N}}{CH_2(CH_2)_4CO} + C_2H_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \underset{\diagdown\ \diagup \atop \underset{CH=CH_2}{N}}{CH_2(CH_2)_4CO}.$$

Винилирование проводилось ацетиленом, не разбавленным азотом,— способ, предложенный Шостаковским и успешно применяющийся при получении простых виниловых эфиров. Полученный нами винилкапролактам представляет собой кристаллическое вещество, что ранее в литературе отмечено не было. Винилкапролактам гигроскопичен — при стоянии он может поглотить эквимолекулярное количество воды. В виде гидрата винилкапролактам не кристаллизуется.

В литературе продукт взаимодействия таких лактамов, как пирролидон с металлическим калием (натрием), обычно называют калиевой (соответственно натриевой) солью лактама. Как следует из вышеизложенного, мы тоже называем наш катализатор калиевой солью ε-капролактама:

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop \underset{H}{N}}{CH_2(CH_2)_4CO} + K\,(Na) \rightarrow \underset{\diagdown\ \diagup \atop \underset{K\,(Na)}{N}}{CH_2(CH_2)_4\,CO} + H.$$

При образовании соли ε-капролактама должно выделяться эквимолекулярное количество водорода. В проведенном нами ориентировочном опыте по определению количества водорода, выделяющегося при взаимодействии ε-капролактама с металлическим калием, мы нашли лишь небольшое количество водорода. Повидимому, последний сразу же после выделения потребляется на гидрирование. Можно предположить, что при этом образуется как 6-аминогексанол ($NH_2CH_2 - (CH_2)_4CH_2OH$), так и гексаметиленимин $\underset{\diagdown\ \diagup \atop NH}{CH_2(CH_2)_4CH_2}$ и другие продукты. Образование названных веществ, по имеющимся данным, имеет место при действии металлического натрия на капролактам в спиртовом растворе.

При гидролизе винилкапролактама в присутствии слабой серной кислоты образуется полуацеталь, распадающийся с образованием ацетальдегида и ε-капролактама:

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop \underset{CH=CH_2}{N}}{CH_2(CH_2)_4CO} + H_2O \rightarrow \underset{\diagdown\ \diagup \atop N-CH(CH_3)(OH)}{CH_2(CH_2)_4CO} \rightarrow CH_3C{=O \atop \diagdown H} + \underset{\diagdown\ \diagup \atop \underset{H}{N}}{CH_2(CH_2)_4CO}$$

ε-Капролактам выделяется из реакционной смеси лишь в небольшом количестве, что, по нашему представлению, связано с образованием легко растворяющейся в воде ε-аминокапроновой кислоты и ее соли. Известно, что при нагревании ε-капролактама с кислотой образуется ε-аминокапроновая кислота $H_2NHC_2 - (CH_2)_4COOH$ [6]. Подвергая ε-капролактам действию кислоты в условиях, близких к таковым для гидролиза винилкапролактама, мы выделили также лишь небольшое количество ε-капролактама.

Гидролиз винилкапролактама протекает труднее, чем у простых виниловых эфиров. Это обстоятельство заставляет предполагать, что при винилировании ε-капролактам реагирует как лактам, давая N-винилпроизводное. Известно, что ε-капролактам дает при избытке реагента и повышенной температуре в основном N-замещенные и что образующиеся O-производные при нагревании переходят в N-производные [8]. При повышении температуры гидролиза наблюдается уменьшение количества свободного уксусного альдегида. Это явление объясняется склонностью образовавшегося альдегида вступать в реакцию конденсации с аминокислотой с образованием N-алкилиденового производного. В настоящей работе мы не занимались более детальным изучением условий полного гидролиза винилкапролактама. Большой интерес представляет процесс полимеризации винилкапролактама:

$$\underset{\displaystyle \underset{CH=CH_2}{N}}{CH_2(CH_2)_4CO} \xrightarrow{H_2O_2} \sim CH_2-\underset{\displaystyle \underset{(CH_2)_4}{CH_2N-CO}}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle \underset{(CH_2)_4}{CH_2N-CO.}}{CH}-CH_2\sim$$

Ориентировочная проба на способность к полимеризации винилкапролактама в присутствии как катализатора хлорного железа, широко применяемого для полимеризации простых виниловых эфиров [8], не привела к желательным результатам; это также говорит о том, что мы имеем N-винильное производное ε-капролактама, а не O-винильное производное.

В присутствии перекиси бензоила при 55—60° образования полимера не наблюдалось. Нами показано, что для активации молекулы винилкапролактама перекисями необходима температура выше 100°. Высокая температура при полимеризации виниллактамов (винилкапролактама, винилпирролидона), повидимому, связана с наличием карбамидной группы, понижающей реакционную способность этиленовой связи. Процесс полимеризации винилкапролактама был осуществлен нами в присутствии перекиси водорода при температуре 140—150°. Установление структуры звеньев полученного полимера должно составить предмет специального исследования. Следует отметить, что при наших условиях полимеризации в реакционной смеси оставался исходный мономер, который отгоняли от полимера. При вторичной перегонке такого мономера наблюдалось образование значительных количеств полимера. Это явление следует приписать наличию в мономере следов слегка возгоняющегося кристаллического продукта, образующегося при взаимодействии винилкапролактама с перекисью водорода в присутствии воздуха. Этот продукт, как будет указано ниже, является инициатором процесса полимеризации.

Поливинилкапролактам имеет вид слегка желтоватого порошка; хорошо растворим в холодной воде, бензоле, спирте, не растворим в серном эфире, бензине. При нагревании водного раствора полимера последний начинает выделяться из раствора, т. е. наступает десольватация; при охлаждении он вновь сольватируется.

Значительный интерес представляет изучение условий водно-эмульсионной полимеризации как в присутствии некоторых нейтрализующих

веществ основного характера (аммиак, амины), так и без них. При блочной полимеризации винилкапролактама нами был впервые выделен промежуточный кристаллический продукт, обладающий перекисной реакцией. Указанный продукт образуется при нагревании винилкапролактама в присутствии перекиси водорода и при доступе воздуха. Определение молекулярного веса полученного кристаллического вещества заставило предположить, что оно состоит из двух молекул винилкапролактама и одной молекулы кислорода $C_{16}H_{26}N_2O_4$ (M-310). Нами показано, что полученное вещество способно при дальнейшем течении процесса явиться начальным активным центром для роста полимеризационной цепи. Вещество является инициатором для процессов полимеризации непредельных соединений, в частности винилкапролактама.

Можно предположить, что процесс в присутствии воздуха идет в двух направлениях. С одной стороны, молекула винилкапролактама, активированная перекисью водорода (или, вернее, атомарным кислородом, выделяющимся при ее распаде), вступает во взаимодействие с другими неактивными молекулами винилкапролактама и образует полимер. С другой стороны, активная молекула винилкапролактама реагирует с атмосферным кислородом с образованием вышеупомянутого перекисного соединения. Последнее затем распадается и может уже вызвать процесс полимеризации.

Нами изучалась лишь блочная полимеризация винилкапролактама в узком интервале температуры и в атмосфере воздуха. Большой интерес могут представить опыты блочной полимеризации винилкапролактама в отсутствие кислорода воздуха, так как в этом случае можно ожидать значительного ускорения процесса благодаря отсутствию возможности образования промежуточного перекисного соединения с кислородом воздуха. Образование полимера при термической полимеризации винилкапролактама при тех же температурных условиях (140—150°) незначительно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение винилкапролактама

В стальной вращающийся автоклав емкостью 2 л, снабженный манометром, гильзой для термометра и микровентилем для пуска газа, помещают раствор 198 г ε-капролактама в ~200 г толуола, к которому предварительно прибавлен катализатор. Последний получается путем взаимодействия 28 г ε-капролактама, растворенного в 150 мл толуола, с 9,7 г металлического калия при температуре 60—80°. Общее количество загруженных в автоклав реагентов (в г) составляет:

ε-Капролактама	226
Толуола	400
Металлического калия	9,7

Количество капролактама, которое берется для приготовления катализатора, составляет 12—12,5% от всего количества, взятого для опыта. В автоклав дают ацетилен и нагревают. При температуре ~100° начинается энергичное поглощение ацетилена. Нагревание прекращают (максимальная температура 125°) и по охлаждении задают в автоклав новую порцию ацетилена и снова нагревают до 100—125°. Эту операцию повторяют несколько раз, пока не прекратится поглощение ацетилена.

Реакционную смесь, имеющую вид густой коричневой массы, переносят в колбу, автоклав обмывают толуолом (30 г), толуольный раствор присоединяют к основной массе и фракционируют. После отгонки толуола в вакууме получают продукт (215 г) с т. кип. 129—134° при 24—25 мм и смолу (65 г). При вторичной перегонке вещества с т. кип. 129—134° получают 190,2 г винилкапролактама с т. кип. 131—132° при 22 мм. Из полученной

при винилировании смолы при экстракции серным эфиром выделено еще 9,2 г винилкапролактама (т. кип. 129—130° при 20,5 мм). Таким образом, выход винилкапролактама составляет 199,4 или 71% от теории, считая на весь израсходованный ε-капролактам (226 г). Часть полученного винилкапролактама перегонялась на лабораторной колонке системы ЛКС с высотой рабочей части 600 мм и наполнением из стеклянных колец диаметром 1,5 мм (15—20 теоретических тарелок). Эта перегонка подтвердила чистоту полученного продукта, обладающего следующими константами: т. кип. 95° при 4 мм; d_4^{40} 1,0084; n_D^{40} 1,5051; найдено MR_D 40,890.

$C_8H_{13}NO$. Вычислено MR_D (для N-винил) 40,428
Вычислено MR_D (для O-винил) 40,795

Винилкапролактам представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 34—35°; однако, будучи выделен в чистом виде, он может долго сохраняться в виде жидкости и при механическом воздействии быстро кристаллизуется с выделением тепла. Винилкапролактам хорошо растворим в эфире, этиловом спирте, бензоле, толуоле, бензине.

Найдено %: C 68,76; 69,10; H 9,17; 9,30
$C_8H_{13}NO$. Вычислено %: C 69,06; H 9,42
Найдено %: N 10,00; 9,82
$C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 10,07
Найдено *M* 138,50; 139,63
$C_8H_{13}NO$. Вычислено *M* 139,11

Гидролиз винилкапролактама

1. В две ампулы, содержащие 0,1954 и 0,2054 г винилкапролактама, прибавляли по 20 мл 4,5%-ной серной кислоты и, поместив их в термостат, нагревали в течение 55 час. при температуре ∼55—60°. Затем хорошо охлажденные ампулы вскрывали, содержимое тщательно переносили в 25 мл охлажденного раствора бисульфита натрия и через 30 мин. определяли иодометрически (по Рипперу) количество выделившегося ацетальдегида.

Найдено прогидролизовавшегося винилкапролактама: а) 81,1%; б) 78,7%

2. Ампулы с навесками: а) 0,1031 г вещества и б) 0,1028 г вещества и с 20 мл 4,5%-ной серной кислоты в каждой нагревались в термостате сначала ∼10 час. при 80°, затем 35 час. при 110°. Дальнейшая обработка аналогична опыту 1.

Найдено прогидролизовавшегося винилкапролактама: а) 15,3%; б) 14,7%

3. а) В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и шариковым холодильником, соединенным с 2 склянками с раствором бисульфита натрия, помещали 10,01 г винилкапролактама и 450 мл 4,5%-ной серной кислоты. Реакционную смесь выдерживали при температуре 60° в течение 23—25 час. Объем раствора по окончании нагревания 446 мл. К 10 мл раствора прибавили 25 мл раствора бисульфита и определяли процентное содержание прогидролизовавшегося винилкапролактама, которое составляло 63,2%.

К остальной части полученного раствора прибавляется щелочь до сохранения еще слабо кислой реакции, отгоняется вода при пониженном давлении. Из остатка в колбе выделено при экстракции бензолом 0,62 г вещества с т. пл. 64—69°, идентифицированного как капролактам (смешанная проба).

б) В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, вносили 5 г капролактама и 50 мл 4,5%-ной серной кислоты, смесь нагревали в течение 20 час. на водяной бане, температуру которой поддержи-

вали при 60°. По окончании нагревания прибавляли щелочь до сохранения слабо кислой реакции, удаляли воду при пониженном давлении и полученный остаток сушили до постоянного веса (9,9 г). Из бензольного экстракта (остатка) получено 1,5 г капролактама, идентифицированного аналогичным с вышеописанным образом.

Полимеризация винилкапролактама

1. Ампулу с 7,1 г винилкапролактама и 0,07 г перекиси бензоила нагревали 40 час. при температуре 55—60°. При перегонке из реакционной массы выделено 7 г исходного винилкапролактама и незначительное количество смолы.

2. Ампулу с 15,7 г винилкапролактама и 0,25 г 25%-ной перекиси водорода нагревали в термостате сначала 10 час. при 80° и затем ~40 час. при 110°. Реакционную смесь, имеющую вид коричневой жидкости, растворяли в бензине. После тщательной и многократной обработки бензином из выпавшей смолы отделили небольшое количество желтоватого порошка. Последний растворяется в бензоле, спирте и холодной воде. При нагревании он выпадает из водного раствора. Вес полученного полимера 1,5 г, что составляет 1% от взятого в реакцию винилкапролактама. Полимер переосажден из бензольного раствора.

Криоскопическое определение молекулярного веса в бензоле:

Найден молекулярный вес: а) 871; б) 1024

От раствора после отделения полимера отгоняли растворитель и остаток перегоняли при пониженном давлении. При перегонке получено: а) винилкапролактам, т. кип. 138—141° при 31—33 мм —9,7 г; б) загрязненный винилкапролактам — 1 г; в) смолистый остаток.

3. В круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, нагревали 31 г чистого винилкапролактама (т. кип. 103—104° при 5,5—6 мм) и при температуре 140° начинали прибавлять по каплям 32%-ную перекись водорода. Всего прибавлено за 19 час. нагревания 0,77 г перекиси водорода, что составляет 2,4%, считая на исходный винилкапролактам. Реакционная смесь представляет собой вязкую, окрашенную в коричневый цвет жидкость. Полимер выделялся в виде желтого порошка в количестве 12 г при обработке реакционной смеси серным эфиром. Из эфирного раствора было выделено еще 2,5 г полимера в виде полужидкой смолы и 14 г мономера. Переосаждением смолы (2,5 г), полученной после отгонки эфира и мономера, выделено 1,3 г порошкообразного поливинилкапролактама. Выход полимера 13,3 г, что составляет 42,9% от теории, считая на взятый винилкапролактам. При вторичной перегонке выделенного из реакционной массы винилкапролактама (14 г) наблюдалась дальнейшая полимеризация его с образованием твердого полимера в количестве 6 г. Таким образом, общий выход полимера составляет 19,3 г или 62,2% от теории.

4. В описанном выше приборе нагревали в течение 18—19 час. при температуре 140—150° 27 г чистого винилкапролактама с 0,5 г катализатора. Последний получается при нагревании винилкапролактама с перекисью водорода и представляет собой индивидуальное кристаллическое вещество. После нагревания реакционная смесь имеет вид темнокоричневой жидкости, из которой полимер выделяется в количестве 14 г при обработке 200 мл серного эфира. Выход полимера 51,4%. от теории. Для определения молекулярного веса (криоскопически в бензоле) брали полимер, выделенный бензином из бензольного раствора.

Найден молекулярный вес: а) 2855; б) 2655

Поливинилкапролактам имеет вид слегка желтоватого порошка; хорошо растворяется в холодной воде, бензоле, этиловом спирте, не раство-

рим в бензине и серном эфире. При нагревании водного раствора полимера он начинает выделяться из раствора.

Продукт взаимодействия винилкапролактама с перекисью водорода

34 г винилкапролактама помещают в колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, и нагревают до 100°, после чего начинают постепенно прибавлять 32%-ную перекись водорода. Температуру реакционной массы поднимают в течение 1,5 часа до 150° и затем в течение примерно 1 часа — до 170°. За все время нагревания прибавляют 0,28 г 32%-ной перекиси водорода. После охлаждения кристаллическую реакционную смесь обрабатывают серным эфиром, отделяют выделившееся небольшое количество образовавшегося полимера, затем удаляют эфир и отгоняют исходный винилкапролактам (16 г); благодаря наличию последнего кристаллический продукт реакции и перешел в эфирный раствор. При отгонке от реакционной смеси эфира мы наблюдали образование незначительных количеств белого налета на стенках приемника, что, очевидно, связано с небольшой летучестью полученного кристаллического продукта. Остаток после отгонки мономера (12,1 г) имеет вид густой массы; обработкой последнего эфиром выделяют белое кристаллическое вещество (8 г), растворимое в бензоле, этиловом спирте, трудно растворимое в воде, бензине, петролейном и серном эфире. После перекристаллизации вещества из петролейного эфира (или из горячей воды) оно имеет т. пл. 144—145°.

Определение молекулярного веса (криоскопически)

Найдено *M*: а) 309; б) 314; средн. 311
Вычислено для $C_{16}H_{26}N_2O_4$; *M* 310

Вещество обладает перекисным эффектом и само является инициатором процесса полимеризации винилкапролактама.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия получения винилкапролактама с выходом ~ 70%.
2. При винилировании ε-капролактама впервые применена в качестве катализатора «калиевая соль ε-капролактама» (продукт взаимодействия капролактама с металлическим калием).
3. Найдено, что при синтезе винилкапролактам легко выделяется в кристаллическом виде. Отмечена гигроскопичность винилкапролактама, поглощающего при стоянии эквимолекулярное количество воды.
4. Гидролиз винилкапролактама приводит к образованию ацетальдегида, ε-капролактама и соли ε-аминокапроновой кислоты.
5. Показано, что полимеризация винилкапролактама протекает хорошо в присутствии перекиси водорода при нагревании до 140—150°.
6. Впервые получен промежуточный, кристаллический продукт процесса полимеризации винилкапролактама. Названный продукт образуется при взаимодействии винилкапролактама с кислородом, обладает перекисным эффектом и сам может служить инициатором процесса полимеризации винилкапролактама.
7. Процесс термополимеризации винилкапролактама практически не имеет места.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
14. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
2. А. Е. Фаворский, ЖРФХО 19, 414 (1888); 20, 518 (1889). А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943); А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, авт. свид. № 59308 (1941); А. Е. Фаворский,

В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, ДАН **32**, 630 (1941); М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **20**, 608 (1950); М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 284 (1951); № 4, 438 (1951); М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, ЖОХ 21, 1610 (1951); М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ **21**, 388, 394 (1951); М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ **21**, 1453, 1602 (1951).
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 328 (1951); М. Котон, П. Муляр, Н. Рядинская, Б. Яковлев, ЖХП. **3**, 10 (1948); Final report 359; W. Handford, D. Fuller, Ind. Eng. Chem. **40**, 1171 (1948); Ам. пат. 2231905. Chem. Abstr. 3267, 4 (1941); Am. пат. 2317804; Chem. Abstr. 6057 (1943); Англ. пат. 792391 (C. 1 3410 (1936); герм. пат. 618120; Chem. Abstr. 883 (1947); Kline, Mod; Plast. **24**, № 3, 157—158, 194 (1946); Final report 266 (BIOS); G. Jones, I. Lomfeler, K. Hawking, J. Org. Chem. **9**, 500 (1944); Chem. Abstr. 1134 (1945).
4. Final report № 354, № 266 (BIOS); Gordon Kline, Mod. Plast. **23**, № 3, 157—161, 212—218 (1945); Chem. Abstr. 2033 (1946); Barfur Eichler, Arch. exp. Path. Farm. **206**, 346 (1949); Chem. Abstr. 8543 (1949); герм. пат. 738994, Chem. Abstr. 5408 (1945); Ann. Pharm. Franç. 5, 93 (1937); Chem. Abstr. 286 (1948).
5. Ам. пат. 2317804 (1943).
6. O. Wällach, A **312**, 188 (1900).
7. R. Benson, T. Cairns, J. Am. Chem. Soc. **70**,- 2115 (1948); Chem. Abstr. 6749 (1948).
8. М. Ф. Шостаковский, авт. свид. № 64331 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

СООБЩЕНИЕ 1. О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

N-винилкапролактам является весьма интересным соединением и может быть получен при взаимодействии капролактама с ацетиленом в присутствии щелочного катализатора [1]:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-C=O \\ CH_2 \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH_2-NH \end{array} + CH\equiv CH \xrightarrow{\text{катализатор}} \begin{array}{l} CH_2-CH_2-C=O \\ CH_2 \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH_2-N-CH=CH_2 \end{array}$$

В данном случае, так же как и при винилировании гидроксилсодержащих соединений [2], с успехом применяется неразбавленный ацетилен. Возможность применения неразбавленного ацетилена при синтезе виниловых эфиров типа $CH_2=CH-OR$ была показана Фаворским и Шостаковским еще в 1943 г. [2]. Несмотря на это, зарубежные исследователи до сих пор применяют ацетилен, разбавленный инертными газами [3]. У нас, в Советском Союзе, метод Фаворского и Шостаковского является общепринятым и получил широкое распространение.

В последнее время [1] нашей лабораторией разработан способ получения винилкапролактама путем нагревания капролактама с ацетиленом. Реакция проводится в среде толуола в присутствии калиевой соли капролактама в качестве катализатора. Однако приготовление такого катализатора представляет значительные трудности, так как при этом применяют металлический калий, чрезвычайно легко окисляющийся и воспламеняющийся на воздухе. С целью нахождения более доступного катализатора поставлен ряд дополнительных опытов, в которых соль капролактама заменялась, в частности, едким кали. Хотя из предварительных данных [1] было известно, что последний не приводит к желаемым результатам, представлялось целесообразным более детально обследовать указанный катализатор. Едкое кали вносилось нами либо непосредственно перед винилированием, либо нагревалось предварительно с капролактамом в автоклаве. В последнем случае нагревание проводилось как без добавочного давления, так и под давлением в 150 атм. Винилкапролактам синтезировать при этом не удалось.

Не получив удовлетворительных результатов при винилировании капролактама в присутствии едкого кали, мы попытались заменить металлический калий, необходимый для приготовления соли капролактама (катализатора винилирования) [1], более доступным и удобным в обращении реагентом — металлическим натрием. Установлено, что калиевая соль капролактама с успехом может быть заменена натриевой и при использовании специальной методики (см. Экспериментальную часть) приготовление последней протекает достаточно легко и быстро. Выход винилкапролактама как при применении натриевой соли, так и калиевой примерно одинаков и составляет 70—80% от теории.

Для более полного ознакомления с реакцией винилирования капролактама мы провели указанный процесс в среде различных растворителей. Были испытаны: толуол, винилбутиловый эфир, бензин, бутанол. Винилирование капролактама в среде таких растворителей, как толуол, бензин, винилбутиловый эфир, протекает практически одинаково с небольшими различиями, связанными главным образом с методикой выделения и очистки продукта. При винилировании капролактама в среде бутанола предполагалось осуществить их совместное винилирование по типу сопряженных реакций (аналогично окислению трудно окисляющихся веществ в присутствии легко окисляемых [4]).

Однако, несмотря на варьирование условий (температура, катализаторы), получить винилкапролактам вовсе не удалось; винилбутиловый эфир получен лишь в одном опыте (температура — 140°, катализатор — KOH) и с незначительным выходом. Очевидно, присутствующие в реакционной массе капролактам и бутанол каким-то образом влияют друг на друга и препятствуют образованию виниловых производных. В настоящее время для получения винилкапролактама нами рекомендуется винилирование капролактама в присутствии его натриевой соли в среде бензина как растворителя.

Винилкапролактам по своим химическим свойствам является весьма интересным соединением; его строение в общем виде можно изобразить формулой:

$$CH_2=CH-N-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-\quad (\text{N и C замкнуты в цикл через } R)$$

где R — двухвалентный радикал. В этом отношении он является азотистым аналогом сложных виниловых эфиров типа (I), а не простых виниловых эфиров типа (II):

$$CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-R'. \qquad (I)$$

$$CH_2=CH-O-R'. \qquad (II)$$

Как и следовало ожидать на основании строения винилкапролактама, он проявляет склонность к образованию полимерных продуктов. Сравнительно устойчивый при хранении винилкапролактам частично полимеризуется при нагревании (100—150°) и особенно хорошо полимеризуется в присутствии перекиси водорода [1]. В настоящем исследовании изучена блочная полимеризация винилкапролактама в зависимости от температуры в присутствии указанного катализатора. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с понижением температуры скорость полимеризации падает, а количество необходимого катализатора возрастает. Наиболее оптимальной является температура в 140—150°, при которой полимеризация 33 г винилкапролактама завершается за 7—9 час. (выход полимера ~70% теории). При температуре 100—125° полимеризация примерно такого же количества винилкапролактама протекает лишь на 25—50% за 22—23 час. Из табл. 1 следует также, что сравнительно небольшие изменения температуры влекут за собой довольно заметное изменение в скорости и незначительное изменение свойств полимера. Для полимеров, полученных в пределах температур 100—150°, удельная вязкость $\eta_{sp} = 0{,}11$—0,17 (1 г/100 мл бензола); средний молекулярный вес M 1000—1500 (криоскопически в бензоле).

Весьма интересным является тот факт, что при температуре 100—125°, наряду с продуктами полимеризации, были выделены ацетальдегид и капролактам. Вполне вероятно, что тех небольших количеств воды, которые

Таблица 1

Полимеризация винилкапролактама в присутствии H_2O_2 (29%-ный раствор)

№ опыта	Температура в °С	Продолжительность в час.	Количество 29%-ного раствора H_2O_2 в г	Количество полимера в % к взятому в реакцию винилкапролактаму	Количество непрореагировавшего мономера в %	Мол. вес. (криоскопически в бензоле)	η_{sp} (1 г на 100 мл бензола)
3	140—143	7	0,45	70	21	1602; 1715	0,1740
4	143—147	9	0,64	68,4	25,8	1209; 1070	0,1673
5	143—149	9	1,20	72,4	18,7	1235; 1394	0,1417
7	115—125	22	1,90	24,5	18,6*	Плохо растворим в C_6H_6	0,1109
8	100—105	23,5	2,00	50	12,2*	—	0,1133

* В этих опытах помимо винилкапролактама и полимера выделены капролактам и ацетальдегид.

вносились с перекисью водорода, было достаточно для осуществления частичного гидролиза винилкапролактама:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CO \\ CH_2 \\ CH_2-CH_2-N-CH=CH_2 \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CO \\ CH_2 \\ CH_2-CH_2-NH \end{array} + CH_3CHO.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Винилирование капролактама в среде бензина

Катализатор — натриевая соль капролактама.

а) Приготовление катализатора. К 1,86 г металлического натрия, мелко диспергированного по методу Брюля [7] в 50 мл бензина (т. кип. 130—150°), прибавляют 40 г капролактама и нагревают при постоянном перемешивании до полного растворения натрия. Продолжительность процесса около 1 часа.

б) Винилирование проводят, как обычно, во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали. К полученной в опыте а) массе прибавляют 45 г капролактама, 150 мл бензина (т. кип. 100—120°) и загружают в автоклав емкостью 2,5 л. Всего загружают: капролактама — 77 г; Na-соли капролактама — 10 г; бензина — 200 мл. В автоклав подают ацетилен из баллона под давлением 15—18 атм. и нагревают до 115—125°. Затем автоклав охлаждают, задают новую порцию ацетилена и опять нагревают. Подачу ацетилена прекращают после того, как он поглотится в количестве, немного превышающем теоретически необходимое.

Выгруженный из автоклава продукт фильтруют, осадок (16,3 г) пятикратно промывают на фильтре бензином, экстракции соединяют с основным фильтратом и подвергают фракционированию. По отгонке бензина при атмосферном давлении остаток перегоняют в вакууме и получают 75,2 г винилкапролактама с т. кип. 119—121° (13 мм); n_D^{20} 1,5139 (79,8% от теории). При повторной перегонке получают 73,8 г винилкапролактама с т. кип. 104—105,5° (7—7,5 мм); n_D^{20} 1,5138.

Б. Полимеризация винилкапролактама

1. Полимеризация винилкапролактама при температуре 140—150°. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 32,6 г винилкапролактама и нагревают на масляной бане. При температуре реакционной массы 143—144° вносят 1,20 г катализатора (29%-ный водный раствор H_2O_2) порциями по 0,16 г через каждые $1^1/_2$—2 часа. После прибавления первых порций катализатора наблюдают подъем температуры на 15—20°. При внесении последних частей катализатора саморазогревания почти не наблюдают. Продолжительность — 9 час., средняя температура 140—150°. К концу процесса продукт реакции представляет собой светлокоричневую вязкую массу, застывающую при охлаждении в стеклообразное вещество. Последнее экстрагируют многократно сухим эфиром и выделяют 23,8 г порошкообразного полимера винилкапролактама (72,4% на взятый в реакцию или 90% на прореагировавший винилкапролактам). Из эфирных вытяжек путем фракционирования выделяют 6,1 г непрореагировавшего винилкапролактама (т. кип. 104—107° при 7 мм) и 2,3 г стеклообразного полимера*.

Таблица 2

Данные по фракционированию эфирных экстракций продукта полимеризации

№ экстракции	Объем в мл	Количество мономера в г	Количество полимера в г
1	50	2,27	1,06
2	50	1,66	0,66
3	50	1,65	0,57
4	50	0,51	—
Всего	200	6,09	2,29

В табл. 2 приведены результаты фракционирования отдельных вытяжек. Из данных таблицы видно, что наибольшее содержание мономера имеет место в первой вытяжке и практически исчезает в четвертой; кроме того, с уменьшением количества мономера в вытяжке уменьшается и количество полимера. Очевидно, присутствие мономера в серном эфире увеличивает растворимость в нем полимера.

Порошкообразный полимер высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянного веса и характеризуют по вязкости и молекулярному весу: $\eta_{sp}^{20} = 0,1417$ (1 г/100 мл бензола); *M* 1293; 1394 (определен криоскопически в бензоле).

2. Полимеризация винилкапролактама при температуре 115—125°. Реакцию проводят в том же приборе, что и в опыте 1, с тем лишь дополнением, что верхний конец обратного холодильника соединяют с тремя склянками Тищенко, наполненными водой (для улавливания ацетальдегида). Методика проведения реакции аналогична опыту 1. К 32,2 г винилкапролактама прибавляют 28%-ную перекись водорода и нагревают при 115—125°. При прибавлении катализатора наблюдают лишь незначительное повышение температуры (на 2—3°). Реакционная масса очень долго сохраняет жидкую консистенцию и лишь через 22 часа после начала реакции и по прибавлении 1,88 г катализатора продукт приобретает консистенцию густого масла. Полученное вещество обладает резким запахом ацетальдегида и дает положительную альдегидную реакцию с фуксинсернистой кислотой. Продукт реакции экстрагируют пятикратно эфиром и выделяют 5,9 г порошкообразного полимера. Из эфирных вытяжек отгоняют эфир, соби-

* Дальнейшие исследования показали, что стеклообразный продукт представляет собой смесь чистого порошкообразного полимера с мономером. При работе с малыми количествами стеклообразного полимера не удается провести хорошее разделение его на оба компонента, так как при переосаждении значительная часть полимера в этих условиях остается в растворе.

рают фракцию с т. кип. 34—36° и экстрагируют последнюю многократно водой. При титровании бисульфитом натрия аликвотной части водной вытяжки обнаруживают 0,4 г ацетальдегида, что соответствует 1,4 г, или 4,3% исходного винилкапролактама *. Оставшийся от отгонки эфира смолистый остаток фракционируют в вакууме и получают:

1) винилкапролактам (т. кип. 98—99° при 5 мм; n_D^{20} 1,5130) — 6 г; (18,6%);

2) капролактам (т. пл. 60—62°; после перекристаллизации из спирта т. пл. 67—69°) — 3,75 г (14,3%)**;

3) смолообразный полимер — 3,5 г; при переосаждении из него выделяют 2 г порошкообразного полимера. Таким образом, всего получают 7,9 г порошкообразного полимера, т. е. 24,5%.

Характеристика полученного полимера: полимер не растворяется полностью в бензоле. 2,91 г полимера растворяют в 20 мл сухого бензола, выделившийся остаток отфильтровывают и к фильтрату прибавляют 80 мл сухого эфира. Выпавший порошкообразный полимер отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Получают 1,83 г полимера ($\eta_{sp} = 0{,}1109$) (1 г полимера на 100 мл бензола); *M* 2618; 2364 (криоскопически в бензоле).

3. Полимеризация винилкапролактама при температуре 100—110°. Реакцию проводят в том же приборе и по той же методике, что и в опыте 2. К 24,5 г винилкапролактама при температуре 100—105° прибавляют 28%-ную перекись водорода и нагревают до 100—110°. Через $23^1/_2$ часа по прибавлении 2 г катализатора реакционная масса приобретает консистенцию густого масла. Нагревание прекращают и продувают систему током азота. Полученный продукт, а также вода в склянках Тищенко обладают запахом ацетальдегида и дают положительную реакцию с фуксинсернистой кислотой. При титровании бисульфитом натрия аликвотной части основного продукта обнаруживают 0,2 г ацетальдегида, при титровании воды из склянок Тищенко —0,52 г ацетальдегида. Всего обнаруживают 0,72 г ацетальдегида, что соответствует 2,3 г прогидролизовавшегося винилкапролактама.

Для более полной характеристики ацетальдегида получают его 2,4-динитрофенилгидразон из водного раствора, находящегося в поглотительных склянках Тищенко. Температура плавления перекристаллизованного из спирта 2,4-динитрофенилгидразона 162,5—163,5°.

Смолообразный основной продукт реакции подвергают соответствующей обработке (см. опыт 2) и получают:

1) порошкообразный полимер — 12,1 г (50%);

2) непрореагировавший мономер — 3 г (12,2%);

3) капролактам — 5,4 г, что соответствует 6,6 г винилкапролактама (27%).

Полученный полимер растворим в бензоле и охарактеризован по вязкости. $\eta_{sp} = 0{,}1133$ (1 г полимера на 100 мл бензола).

ВЫВОДЫ

1. Дана методика получения винилкапролактама из ацетилена и капролактама. Показано, что вполне удовлетворительным катализатором является натриевая соль капролактама.

2. Изучена блочная полимеризация винилкапролактама в присутствии перекиси водорода в интервалах температур 100—150°. Показано, что с

---

* Так как при проведении опыта не удается полностью улавливать ацетальдегид, то о проценте гидролиза следует судить по количеству капролактама.

** Выход продуктов реакции выражен в процентах ко взятому в реакцию винилкапролактаму.

ростом температуры скорость полимеризации возрастает, а количество необходимого катализатора падает.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
14. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 682 (1952).
2. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).
3. J. Copenhaver, Acetylene and Carbonoxyde chemistry, 1949.
4. А. Н. Бах, Сборник избранных трудов, Л., 1937, стр. 82.
5. М. Ф. Шостаковский, Вестник АН СССР, № 12, 13 (1948).
6. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, М.—Л., 1949, стр. 34.
7. J. Brühl, Ber. 37, 2067 (1909).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

В. М. РОДИОНОВ и Н. Н. БЕЗИНГЕР

НОВЫЙ СИНТЕЗ АЛКИЛЬНЫХ ЭФИРОВ β-АМИНОКИСЛОТ

Новый синтез эфиров β-аминокислот, состоящий во взаимодействии ароматических альдегидов с кислым эфиром малоновой кислоты в присутствии аммиака, был предпринят потому, что в старой литературе господствовало мнение, что обычный способ получения β-аминокислот не может проходить с хорошим выходом из-за легкости дезаминирования этих соединений. В дальнейших исследованиях оказалось, что это мнение является не всегда верным, и реакция дезаминирования зависит как от алкильного (или арильного) остатка β-аминокислоты, так и от его строения. Во многих же случаях алкильные эфиры могут быть получены с очень хорошим выходом при нагревании спиртовых растворов β-аминокислот с небольшой прибавкой крепкой серной кислоты.

Разработанный способ получения сложных эфиров β-аминокислот, в основном, не отличается от синтеза β-аминокислот, предложенного Родионовым и Малевинской [1], и от способа получения эфиров производных β-аминоизоянтарной кислоты [2], т. е. реакция идет по следующему общему уравнению:

$$ArCHO + CH_2\begin{matrix} \diagup COOH \\ \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 \rightarrow Ar\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H - CH_2COOC_2H_5 + H_2O + CO_2.$$

Алкильные эфиры β-арил-β-аминокислот получаются с выходом в 35—45%; 40—45% приходятся на образование сложных эфиров арилакриловых кислот. По этому способу были получены этиловые эфиры β-фенил-β-аланина, β-пиперонил-β-аланина и β-(3-нитрофенил)-β-аланина.

Очень интересно отметить тот факт, что при конденсации пиперональ с моноэтиловым эфиром малоновой кислоты, если проводить ее в мягких условиях, не происходит одновременного декарбоксилирования и получается моноэтиловый эфир β-пиперонил-β-аминоизоянтарной кислоты; это подтверждает правильность механизма реакции образования β-аминокислот:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}C_6H_3CHO + NH_3 + CH_2\begin{matrix} \diagup COOH \\ \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}C_6H_3CH(NH_2) - CH\begin{matrix} \diagup COOH \\ \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Для характеристики синтезированных по новому способу сложных эфиров β-аминокислот были поставлены опыты по получению из них со-

ответственных уреидопроизводных. Однако при взаимодействии эфиров с мочевиной вместо эфиров β-уреидокислот образуются сразу дигидроурацилы. Реакция замыкания эфиров уреидокислот идет очень легко. Уже при простом кипячении эфира β-аминокислоты с водным раствором мочевины с хорошим выходом образуются дигидроурациловые производные:

$$\mathrm{ArCH}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{CH_2-COOC_2H_5}\end{cases} + \mathrm{NH_2CONH_2} \rightarrow \mathrm{Ar-CH}\begin{matrix}\mathrm{NH-CO-NH}\\ | \qquad\qquad | \\ \mathrm{-CH_2-CO}\end{matrix} + \mathrm{NH_3}.$$

Известно, что свободные уреидокислоты переходят в дигидроурацилы лишь при кипячении с соляной кислотой. В данной работе приведено также описание получения некоторых алкильных эфиров β-аминокислот по классическому способу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение кислого этилового эфира малоновой кислоты. Существуют два метода получения кислого этилового эфира малоновой кислоты. Первый метод предложен Вант-Гоффом [3] и разработан Фреиндом [4]; он состоит в осторожном омылении диэтилового эфира малоновой кислоты спиртовым раствором едкого кали. Образующийся этилмалонат калия выпадает после продолжительного стояния в виде прекрасных пластинчатых кристаллов. Калиевую соль этилмалоната разлагают концентрированной HCl и полученный кислый эфир малоновой кислоты извлекают из раствора эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным Na_2SO_4, растворитель отгоняют под вакуумом. Жидкий остаток кислого эфира малоновой кислоты высушивают в вакуум-эксикаторе над Na_2SO_4 при комнатной температуре. Выход кислого эфира до 80% от теории. Второй метод разработан Вульфсоном [5] и интересен своей оригинальностью. Заключается он в том, что хорошо высушенную малоновую кислоту растворяют в уксусном ангидриде в отношении 1 : 2 моля. Смесь оставляют стоять одни сутки, прибавляют избыток абсолютного спирта и нагревают на водяной бане в течение одного часа. Полученную смесь разгоняют в вакууме. Выход кислого этилового эфира малоновой кислоты 40 % от теории. Автор предполагает, что реакция идет по схеме:

$$\mathrm{CH_2}\begin{cases}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{COOH}\end{cases} + \mathrm{(CH_3CO)_2O} \rightarrow \left[\mathrm{CH_2}\begin{cases}\mathrm{COOCOCH_3}\\ \mathrm{COOH}\end{cases}\right] + \mathrm{CH_3COOH}.$$

Получающийся ангидрид малоновой и уксусной кислот нестоек и при нагревании со спиртом дает кислый эфир малоновой кислоты и этилацетат:

$$\mathrm{CH_2}\begin{cases}\mathrm{COOCOCH_3}\\ \mathrm{COOH}\end{cases} + \mathrm{2HOC_2H_5} \rightleftharpoons \mathrm{CH_2}\begin{cases}\mathrm{COOC_2H_5}\\ \mathrm{COOH}\end{cases} + \mathrm{CH_3COOC_2H_5}.$$

Вначале для получения кислого эфира малоновой кислоты нами применялся метод Вульфсона, но из-за небольших выходов впоследствии перешли к методу Вант-Гоффа и Фреинда.

Получение кислого этилового эфира малоновой кислоты омылением диэтилового эфира. В литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой

с ртутным затвором, помещают раствор 75 г свежеперегнанного диэтилового эфира в 300 мл абсолютного спирта, к раствору при постоянном перемешивании прибавляют по каплям раствор 26,1 г KOH в 300 мл абсолютного спирта. По прибавлении всего раствора перемешивание продолжают еще 2 часа. Уже при прибавлении KOH из раствора выпадает небольшое количество калиевой соли малоновой кислоты. Для того чтобы удалить ее, раствор нагревают до кипения и горячим фильтруют. По охлаждении выпадают большие пластинчатые кристаллы калиевой соли моноэтилового эфира малоновой кислоты; их отсасывают, промывают сухим эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход калиевой соли моноэтилового эфира малоновой кислоты 68 г, или ~85% от теории.

68 г этилмалоната калия растворяют в 35 мл воды, раствор охлаждают в ледяной бане и постепенно, при постоянном перемешивании, прибавляют концентрированную HCl до кислой реакции на конго. Раствор многократно экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку сушат безводным Na_2SO_4 и разгоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 100—101° и 4 мм. Выход кислого этилового эфира малоновой кислоты 50,7 г, т. е. 96% от теории, считая на монокалиевую соль, или 81,9%, считая на диэтиловый эфир малоновой кислоты.

Синтез этилового эфира β-фенил-β-аминопропионовой кислоты. К 12 г свежеперегнанного бензальдегида прибавляют 10 мл 15%-ного раствора NH_3 в абсолютном спирте. При прибавлении первых порций раствора аммиака выпадает белый осадок гидробензамида, который в дальнейшем растворяется. К полученному раствору прибавляют 11 г кислого этилового эфира малоновой кислоты, причем наблюдается сильное разогревание. Смесь нагревают с нисходящим холодильником на кипящей водяной бане до отгонки всего спирта и прекращения выделения CO_2 (10 час.). В колбе остается коричневая маслянистая жидкость; ее обрабатывают равным объемом горячей воды, отделяют осевшее масло, а водный слой экстрагируют несколько раз небольшими порциями эфира. Эфирную вытяжку соединяют с масляной фракцией, раствор сушат безводным Na_2SO_4. При испарении высушенного эфирного раствора из него выделяются кристаллы в виде тонких белых иголочек. Раствор испаряют до $^1/_3$ первоначального объема, осадок отсасывают, промывают небольшими порциями абсолютного эфира, сушат. Вес выделенного вещества 0,09 г; т. пл. 144—145°.

Найдено %: C 73,52; H 6,01; N 9,50
C_9H_3ON. Вычислено %: C 73,44; H 6,16; N 9,52

По данным элементарного анализа и всем свойствам выделенное вещество является амидом коричной кислоты. По литературным данным его т. пл. 146—147°.

Маточный раствор (от амида коричной кислоты) разбавляют вдвое абсолютным эфиром и при охлаждении смесью снега и соли пропускают сухой HCl до насыщения. Вначале из раствора выделяется желтоватое масло, закристаллизовывающееся при дальнейшем пропускании HCl. Хлоргидрат этилового эфира β-фенил-β-аланина отсасывают и промывают абсолютным спиртом до удаления HCl. Вес хлоргидрата 9,8 г; т. пл. 137—147°. Вещество растворимо в горячем спирте, не растворимо в холодном спирте, эфире, воде.

Попытка очистить хлоргидрат этилового эфира β-фенил-β-аланина не удалась. После трехкратной перекристаллизации он не имел резкой температуры плавления и плавился при 139—146°. В литературе температура плавления хлоргидрата этилового эфира β-фенил-β-аланина не указана.

Познером было найдено, что β-фенил-β-аланин может давать кроме хлоргидрата с одной молекулярной HCl еще кислый хлоргидрат с тремя

молекулами HCl. Кислый хлоргидрат, устойчивый в обычных условиях, при нагревании отщепляет HCl. Возможно, что в данном случае получилась смесь простого и кислого хлоргидратов, чем объясняется расплывчатая температура плавления этого соединения.

Получение этилового эфира β-фенил-β-аминопропионовой кислоты. 9 г хлоргидрата этилового эфира β-фенил-β-аланина смешивают с небольшим количеством воды так, чтобы получилась кашица, и при энергичном растирании прибавляют маленькими порциями 3%-ный раствор $NaHCO_3$. При этом на дне стакана собирается тяжелое бесцветное масло. Водный раствор дважды обрабатывают эфиром. Эфирные вытяжки прибавляют к основному маслу. Полученный эфирный раствор сушат безводным Na_2SO_4. После отгонки эфира под водоструйным насосом в колбе остается маслянистая жидкость, ее разгоняют под ваукуумом, собирая фракцию, кипящую при температуре 116—119° при 7 мм. Полученный этиловый эфир β-фенил-β-аланина перегоняют еще раз и собирают фракцию, кипящую при температуре 116—117°. Выход эфира 7,2 г, т. е. 45% от теории, считая на кислый эфир малоновой кислоты. Этиловый эфир β-фенил-β-аланина — бесцветная густая жидкость с довольно приятным запахом.

Найдено %: N 7,08; 7,15
$C_{11}H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 7,25

Синтез этилового эфира β-пиперонил-β-аминопропионовой кислоты. К 10,4 г пиперональ, растворенного в небольшом количестве спирта, прибавляют 15 мл 15%-ного раствора аммиака в абсолютном спирте и 9,3 г моноэтилового эфира малоновой кислоты. При прибавлении моноэтилового эфира малоновой кислоты происходит сильное разогревание и начинается бурное выделение CO_2. Смесь нагревают с нисходящим холодильником на кипящей водяной бане до отгонки всего спирта и прекращения выделения CO_2 (15 час.). К концу реакции в колбе остается густая коричневая жидкость; ее обрабатывают двукратным количеством горячей воды, выделившееся масло отделяют, а водный раствор извлекают эфиром. Эфирную вытяжку соединяют с основной порцией масла, раствор сушат безводным Na_2SO_4.

При стоянии из высушенного и отфильтрованного от Na_2SO_4 раствора выделяются прозрачные кристаллы: их отделяют, промывают охлажденным эфиром и сушат. Вес осадка 0,55 г; т. пл. 69—70°. Вещество хорошо растворимо в эфире, ацетоне, хуже — в спирте; не растворимо в воде, растворе соды. Спиртовый раствор его обесцвечивает бромную воду и раствор $KMnO_4$. Вещество не содержит азота.

Найдено %: C 65,61; H 5,30
$C_{12}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 65,44; H 5,49

Вещество является этиловым эфиром β-пиперонилакриловой кислоты, по литературным данным имеющим т. пл. 67—68° [5].

Маточный раствор (от этилового эфира β-пиперонилакриловой кислоты) насыщают при охлаждении сухим HCl. При этом выпадает желтоватый осадок хлоргидрата этилового эфира β-пиперонил-β-аланина; его отсасывают и промывают абсолютным спиртом до удаления HCl. Вес осадка 9,3 г; т. пл. 182—183°.

8 г хлоргидрата этилового эфира β-пиперонил-β-аланина обрабатывают при внешнем охлаждении ледяной водой 3%-ным раствором $NaHCO_3$. Выделяется 7,5 г этилового эфира β-пиперонил-β-аланина, или 45% от теории, считая на моноэтиловый эфир малоновой кислоты, или 69,8%, считая на хлоргидрат этилового эфира β-пиперонил-β-аланина. Через

несколько дней из сиропообразной массы этилового эфира β-пиперонил-β-аланина начали выделяться большие бесцветные кристаллы, а при растирании их — закристаллизовалась и вся масса; температура плавления этилового эфира β-пиперонил-β-аланина 70—71,5 после перекристаллизации из водного спирта. Эфир хорошо растворяется в горячем спирте, в эфире, не растворим в воде, щелочах и кислотах.

Найдено %: N 5,81; 5,80
$C_{12}H_5O_4N$. Вычислено %: N 5,90

Во время проведения опыта было замечено образование в реакционной смеси осадка неизвестного вещества, количество которого к концу опыта уменьшалось. Для выяснения природы этого вещества опыт получения эфира β-пиперонил-β-аланина был повторен с некоторыми изменениями. Нагревание велось не до прекращения выделения CO_2, а до момента образования максимального количества осадка. Вещество оказалось промежуточным продуктом конденсации альдегида с моноэтиловым эфиром малоновой кислоты, а именно, моноэтиловым эфиром β-пиперонил-β-аминоизоянтарной кислоты.

Смесь 17,5 г пиперональ, 19 г моноэтилового эфира малоновой кислоты и 25 мл 15%-ного раствора NH_3 в абсолютном спирте нагревалась на кипящей водяной бане до отгонки всего спирта (5 час.), но выделение CO_2 из реакционной среды еще не закончилось. В колбе остается густая темная жидкость и значительное количество белого кристаллического осадка. Реакционную смесь обрабатывают эфиром, при этом маслянистая фракция переходит в раствор и остается только осадок: его отсасывают, промывают эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Вес выделенного вещества 4,39 г; т. пл. 115—116° с разложением. При нагревании оно разлагается с выделением CO_2 и NH_3.

Найдено %: N 5,14; 5,16
$C_{13}H_{15}O_6N$. Вычислено %: N 4,98

Эфирную вытяжку, как и в предыдущем опыте, испаряют до трети первоначального объема для выделения этилового эфира пиперонилакриловой кислоты. Однако ожидаемый продукт не выделяется. Тогда раствор разбавляют вдвое абсолютным эфиром и насыщают сухим HCl; получено 2,1 г хлоргидрата этилового эфира β-пиперонил-β-аланина.

Синтез этилового эфира β-3-нитрофенил-β-аминопропионовой кислоты. 13,1 г *m*-нитробензальдегида, 10,8 г моноэтилового эфира малоновой кислоты и 15 мл 15%-ного спиртового раствора аммиака нагревают в колбе с нисходящим холодильником на кипящей водяной бане до прекращения выделения CO_2(10 час.). В начале нагревания из реакционной смеси выпадает желтый осадок, но после двухчасового нагревания он весь растворяется. По окончании реакции в колбе остается коричневое масло; его обрабатывают двухкратным количеством горячей воды, осевшее на дно стакана масло отделяют, водный раствор несколько раз экстрагируют небольшими порциями эфира. Масло присоединяют к эфирной вытяжке и раствор сушат безводным Na_2SO_4. В высушенный и отфильтрованный от Na_2SO_4 эфирный раствор пропускают сухой HCl до насыщения. Выпадает желтое масло, которое при дальнейшем пропускании HCl закристаллизовывается. Осадок отсасывают, промывают сухим эфиром до удаления HCl. Вес хлоргидрата этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-аланина 10,1 г, или, считая на взятый моноэтиловый эфир малоновой кислоты, 51,6%; т. пл. 171—172°. Хлоргидрат не растворим в эфире, холодном спирте. В горячем спирте растворяется легко.

10 г хлоргидрата β-(3-нитрофенил)-β-аланина обрабатывают при комнатной температуре 3%-ным раствором $NaHCO_3$. На дне стакана оседает светложелтое масло; его отделяют, водный раствор несколько раз экстраги-

руют эфиром и соединяют эфирную вытяжку с основной порцией масла. Раствор сушат безводным Na_2SO_4. После отгонки растворителя под водоструйным насосом в колбе осталось коричневое масло, которое при растирании в ледяной бане закристаллизовалось в желтые кристаллы. Вес полученного этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-аланина 8,1 г, т. е. 93%, считая на хлоргидрат, или 44,6 %, считая на взятый в реакцию моноэтиловый эфир малоновой кислоты; т. пл. 77—78°.

Найдено %: C 55,61; 55,39; H 6,00; 5,73; N 11,56; 11,60
$C_{11}H_{14}O_4N_2$. Вычислено %: C 55,45; H 5,92; N 11,76

Получение 4-фенилдигидроурацила. В маленькую круглодонную колбу помещают 1 г этилового эфира β-фенил-β-аланина, растворенный в 5 мл спирта, 3 г мочевины и доливают 15 мл воды. Эмульсию кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока не прекратится выделение аммиака (15 час.). По охлаждении раствора из него выпадает осадок в виде тонких шелковистых иголочек; его отсасывают, промывают водой, сушат. Вес полученного 4-фенилдигидроурацила 0,32 г; т. пл. 216—218°. Он не растворяется в эфире, холодной воде, холодном спирте; хорошо растворяется в горячем спирте. Смешанная проба с 4-фенилдигидроурацилом, полученным другим способом, расплавилась при 218—220°.

Получение 4-пиперонилдигидроурацила. К 1 г этилового эфира β-пиперонил-β-аланина, растворенного в 5 мл спирта, прибавляют 3 г мочевины и 15 мл воды. Смесь кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения NH_3 (24 час.). По охлаждении раствора из него выпадает осадок в виде мелких блестящих пластинок. Осадок отсасывают, промывают водой, сушат. Вес полученного 4-пиперонилдигидроурацила 0,47 г; т. пл. 236—237°.

По литературным данным 4-пиперонилдигидроурацил плавится при температуре 247°. Однако, несмотря на многократную перекристаллизацию, препарат, полученный нами, температуры плавления не изменил.

Найдено %: C 56,56; H 4,21; N 11,78
$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Вычислено %: C 56,40; H 4,30; N 11,96

Получение этилового эфира N-бензоил-β-фенил-β-аланина по классическому методу. В раствор 16,4 г β-фенил-β-аланина в 170 мл 10%-ного раствора едкого кали при температуре ~0° постепенно прибавляют по каплям при энергичном перемешивании 15,4 г хлористого бензоила. Температура не должна подниматься выше 5°. По внесении всего количества хлористого бензоила реакционную смесь перемешивают еще около часа, а затем подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Выпадающая тягучая масса быстро закристаллизовывается. Бензоильное производное отсасывают, многократно промывают кипящей водой для удаления бензойной кислоты и перекристаллизовывают из кипящего спирта. Выход 21,2 г ~80% от теории.

20 г β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина размешивают с 100 мл абсолютного спирта и 4 мл концентрированной серной кислоты, нагревают 6—7 час. с обратным холодильником на кипящей водяной бане, затем отгоняют около 50 мл спирта. По охлаждении из раствора выпадают блестящие иголки этилового эфира; их отсасывают и сушат. К фильтрату прибавляют равный объем воды и нейтрализуют содой. Выпадающий эфир β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина отсасывают, промывают водой и сушат. Обе порции эфира перекристаллизовывают из 50%-ного спирта. Выход 18,9 г ~86 % от теории; т. пл. 112—113°.

Найдено %: N 4,80; 4,82
$C_{18}H_{18}O_3N$. Вычислено %: N 4,72

Таким же способом были получены этиловый эфир β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина (с выходом ~92%) и этиловый эфир β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина (с выходом 82%).

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод получения этильных эфиров β-арил-β-аминокислот конденсацией моноэтилового эфира малоновой кислоты с ароматическими альдегидами в присутствии спиртового раствора аммиака.

2. Получены по этому способу этиловые эфиры β-фенил-β-аланина, β-(3-нитрофенил)-β-аланина, β-пиперонил-β-аминопропионовой кислоты и моноэтиловый эфир β-пиперонил-β-аминоизоянтарной кислоты.

3. Синтезированные эфиры простым кипячением с раствором мочевины переведены в 4-арилидгидроурацилы.

4. На бензоильных производных β-аминокислот был проверен классический способ приготовления этиловых эфиров.

Поступило
25. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и Е. Ф. Малевинская, Ber. 58, 2952 (1926).
2. В. М. Родионов и А. М. Федорова, Ber. 60, 1804 (1927).
3. J. H. van't Hoff, Ber. 7, 1572 (1874).
4. M. Freund, Ber. 17, 1780 (1884).
5. Н. Вульфсон, ЖОХ 19, 1904 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 127. СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ СТЕРОИДАМ. XV. СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ 2-МЕТОКСИДИВИНИЛА С 1-МЕТИЛ-1-ЦИКЛОГЕКСЕН-6-ОНОМ И МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В последнее время в нашей лаборатории был разработан общий метод синтеза полициклических стероидных кетонов, имеющих гидрированные скелеты циклопентанофенантрена, хризена, циклопентанофлуорена, бензфлуорена и их сернистых гетероциклических аналогов [1]. Этот синтез осуществляется путем конденсации бициклических диенов с α, β-непредельными циклическими кетонами. Основным промежуточным продуктом при этом является 9-метил-6-метокси-Δ^6-окталон-1 (III), получаемый конденсацией 2-метоксидивинила (I) с 1-метил-1-циклогексен-6-оном (II):

CH_3O (I) + CH_3, O (II) → CH_3, O, CH_3O (III)

Строение метоксиокталона (III) было принято на основании изучения модельных конденсаций 2-метоксидивинила с алифатическими α, β-непредельными альдегидами, кетонами и кислотами, при которых всюду образуются паразамещенные циклические продукты [2]:

CH_3O— + CO → CH_3O—, CO

Однако ввиду особой важности метоксиокталона (III) необходимо было привести прямое доказательство его строения. С этой целью мы осуществили нижеследующий ряд превращений:

(III) H_3C, O, CH_3O —CH_3MgJ→ (IV) H_3C, OH, CH_3, CH_3O —1%-ный HCl→ (V) H_3C, OH, CH_3, O —$KHSO_4$→ (VI) H_3C, CH_3, O —CH_3MgJ→ (VII) H_3C, CH_3, H_3C, OH

(III) —1%-ный HCl→ (IX) H_3C, O, O —CH_3MgJ→ (X) H_3C, OH, CH_3, HO, CH_3 —$KHSO_4$→ (XI) H_3C, CH_3, H_3C, O + (XII) H_3C, CH_3, H_3C —Pd/C→ (VIII) CH_3, H_3C

(VII) —$KHSO_4$→ (XII); (XI) —Pd/C→ (VIII)

Действием магнийиодметила на метоксиокталон (III) с последующим гидролизом продукта реакции разбавленной соляной кислотой был получен 1,9-диметил-6-кетодекалол-1 (V), который гладко дегидратируется бисульфатом калия в 1,9-диметил-Δ^1-окталон-6 (VI). Последний при действии магнийиодметила дает 1,6,9-триметил-Δ^1-окталол-6 (VII), при дегидратации и дегидрировании которого при помощи палладия на угле при температуре 330—340°, был получен 1,6-диметилнафталин (VIII). Последний был получен также через описанный ранее 9-метил-1,6-дикетодекалин (IX), образующийся при гидролизе метоксиокталона (III) разбавленной соляной кислотой. Действием магнийиодметила на 9-метил-1,6-дикетодекалин (IX) получается с высоким выходом 1,6,9-триметил-1,6-диоксидекалин (X), при дегидратации которого бисульфатом калия образуется смесь углеводорода (XII) и окиси (XI), дающей при дегидрировании с палладием на угле 1,6-диметилнафталин (VIII).

Для целей идентификации 1,6-диметилнафталин был синтезирован из β-ионона согласно следующей схеме [3]:

CH_3 CH_3 — $CH=CHCOCH_3$ — CH_3 $\xrightarrow{HJ+P}$ CH_3 CH_3 CH_3 $\xrightarrow{Se}$ CH_3 CH_3

Полученные образцы 1,6-диметилнафталина [из метоксиокталона (III) и β-ионона] оказались совершенно идентичными и пробы смешения их пикратов не дали депрессии температуры плавления.

Как и следовало ожидать, метакриловый эфир конденсируется с 2-метоксидивинилом также с образованием пара-изомера (XIII). Это было нами показано превращением продукта диеновой конденсации (XIII) в кетокислоту (XV) и ее метиловый эфир (XIV), которые были получены также по известной схеме из γ-метил-γ-карбометоксипимелинового эфира (XVI) [4]:

CH_3O + H_3C $COOCH_3$ C CH_2 → CH_3 $COOCH_3$ CH_3O (XIII) $\xrightarrow[H_2O]{HCl}$ CH_3 $COOCH_3$ O (XIV) разб. HCl ↓ ↑ CH_2N_2

H_3C $COOCH_3$ C H_2C CH_2 H_2C CH_2 H_3COOC $COOCH_3$ (XVI) $\xrightarrow{Na}$ CH_3 $COOCH_3$ O $COOCH_3$ (XVII) $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$ CH_3 COOH O COOH (XVIII) $\xrightarrow{-CO_2}$ CH_3 COOH O (XV)

Как кетокислота (XV), так и ее метиловый эфир (XIV), полученные этими двумя методами, оказались совершенно идентичными, а пробы смешения их семикарбазонов и 2,4-динитрофенилгидразонов не дали депрессии температуры плавления.

Метоксиэфир (XIII) может представлять интерес как исходный продукт для синтеза кетонов ряда гидриндана и декалина с ангулярными метильными группами. При бромировании метоксиэфира (XIII) с последующим гидролизом образующегося при этом дибромида (XIX) и отщеплением бромистого водорода от бромкетоэфира (XX) получен непредельный кето-

эфир (XXI), который присоединяет малоновый эфир с образованием триэфира (XXII):

$$\text{(XIX)} \xrightarrow{H_2O} \text{(XX)} \xrightarrow{-HBr} \text{(XXI)} \xrightarrow{H_2C(COOR)_2} \text{(XXII)}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

9-Метил-6-метокси-Δ^6-окталон-1 (III) (т. кип. 88—89° при 0,1 мм; n_D^{20} 1,5089) получался конденсацией 2-метоксидивинила (I) с 1-метил-1-циклогексен-6-оном (II), как было описано раньше [1]. 9-метил-1,6-дикетодекалин (IX) (т. пл. 63—65°) получался гидролизом метоксиокталона (III) [1].

Действие магнийиодметила на 9-метил-6-метокси-Δ^6-окталон-1 (III)

К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,8 г магния, 13 г иодистого метила и 50 мл абсолютного эфира, по каплям, при перемешивании и охлаждении льдом, прибавляли раствор 10 г 9-метил-6-метокси-Δ^6-окталона-1 (III) в 50 мл абсолютного эфира. После 3-часового перемешивания при комнатной температуре реакционную смесь обработали 5%-ной соляной кислотой (50 мл). Эфирный слой отделили, водный слой экстрагировали эфиром и после отгонки эфира остаток в течение трех часов взбалтывали с 20 мл 1%-ной соляной кислоты. Продукт экстрагировали эфиром, высушили сульфатом натрия и перегнали в вакууме. Получено 4,8 г 1,9-диметил-1-окси-6-кетодекалина (V) с т. кип. 118—120° при 0,05 мм; n_D^{20} 1,5140.

Найдено %: C 74,1; H 10,2
$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 73,5; H 10,2

Вещество при перегонке частично отщепляет воду с образованием непредельного кетона (VI).

Дегидратация 1,9-диметил-1-окси-6-кетодекалина (V)

3,5 г описанного выше 1,9-диметил-1-окси-6-кетодекалина (V) и 1,8 г порошкообразного бисульфата калия нагревали около часа при 160—165° в вакууме 100 мм до прекращения отгонки воды. Затем вакуум повысили до 4 мм и при этом давлении перегнали продукт дегидратации. Получено 2,1 г 1,9-диметил-6-кето-Δ^1-окталина (VI) с т. кип. 104—108° при 4 мм; n_D^{20} 1,5099.

Найдено %: C 81,14; 81,34; H 9,84; 9,97
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,99; H 10,11

Семикарбазон плавился при температуре 172—174° (из метанола),

Найдено %: N 17,69; 17,77
$C_{13}H_{21}ON_3$. Вычислено %: N 17,8

Действие магнийиодметила на 1,9-диметил-6-кето-Δ^1-окталин (VI)

К реактиву Гриньяра, приготовленному из 0,6 г магния, 5 г иодистого метила и 40 мл абсолютного эфира, по каплям, при перемешивании и охлаждении льдом, прибавляли раствор 3 г 1,9-диметил-6-кето-Δ^1-октали

на (VI) в 10 мл абсолютного эфира. После 2-часового стояния при комнатной температуре реакционную смесь при охлаждении льдом обработали 1%-ной соляной кислотой (20 мл). Продукт экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и перегнали в вакууме. Получено 2,6 г 1,6,9-триметил-6-окси-Δ^1-окталина (VII) с т. кип. 100—105° при 3 мм; n_D^{20} 1,5104.

Найдено %: C 80,18; 80,15; H 11,12; 11,25
$C_{13}H_{22}O$. Вычислено %: C 80,41; H 11,34

Дегидратация 1,6,9-триметил-6-окси-Δ^1-окталина (VII)

Смесь 2,9 г 1,6,9-триметил-6-окси-Δ^1-окталина (VII) и 1,5 г порошкообразного бисульфата калия нагревалась при 165—175° в течение 1 часа, затем углеводород перегнали в вакууме. После повторной перегонки при атмосферном давлении над металлическим натрием получено 1,4 г 1,6,9-триметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XII) с т. кип. 229—231°; n_D^{20} 1,5035.

Найдено %: C 87,53; 87,41; H 11,47; 11,61
$C_{13}H_{20}$. Вычислено %: C 88,57; H 11,43

Дегидрирование 1,6,9-триметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XII)

1 г углеводорода (XII) в течение 2 час. пропускали через стеклянную трубку, заполненную палладием на угле (длина трубки 40 см; диаметр 5 мм; 5% Pd). Температуру трубки поддерживали при 330—340°. Скорость пропускания вещества через трубку регулировали по выделявшемуся при дегидрировании водороду. Дестиллат при перегонке в вакууме дал углеводород с т. кип. 130—133° при 13 мм; n_D^{20} 1,6078.

Пикрат после перекристаллизации из метанола плавился при 108—110° и не дал депрессии с пикратом заведомого 1,6-диметилнафталина [3].

Действие магнийиодметила на 9-метил-1,6-дикетодекалин (IX)

К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,2 г магния, 7,5 г иодистого метила и 20 мл абсолютного эфира, по каплям, при перемешивании и охлаждении льдом, прибавили раствор 3 г 9-метил-1,6-дикетодекалина (IX) в 30 мл абсолютного эфира. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 час., затем обработали ее при охлаждении льдом 1%-ной соляной кислотой (20 мл.). Продукт экстрагировали эфиром, высушили сульфатом магния и после удаления растворителя перегнали в вакууме. Получено 3,2 г 1,6,9-триметил-1,6-диоксидекалина (X) с т. кип. 113—116° при 0,05 мм; n_D^{20} 1,5115.

Найдено %: C 73,34; 73,32; H 11,01; 10,97
$C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 73,59; H 11,32

Дегидратация 1,6,9-триметил-1,6-диоксидекалина (X) дегидрирование смеси углеводорода (XII) и окиси (XI)

Смесь 4 г 1,6,9-триметил-1,6-диоксидекалина (X) и 2 г порошкообразного бисульфата калия нагревали при 150—155° в вакууме 100 мм до прекращения отгонки воды (1 час). Остаток экстрагировали эфиром, сушили и перегнали над металлическим натрием. Получено 2,8 г бесцветной жидкости с т. кип. 110—112° при 19 мм; n_D^{20} 1,4977.

Найдено %: C 83,75; 83,59; H 11,41; 11,43
$C_{13}H_{20}$. Вычислено %: C 88,57; H 11,43
$C_{13}H_{22}O$. Вычислено %: C 80,35; H 11,41

Вещество представляет собой, повидимому, смесь 1,6,9-триметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XII) и соответствующей окиси (XI).

3 г этой смеси при дегидрировании в указанных выше условиях дали 0,7 г 1,6-диметилнафталина с т. кип. 126-128° при 10 мм; n_D^{20} 1,6078. Пикрат его плавился при 108—110° (из метанола) и не дал депрессии температуры плавления с заведомым образцом. Для целей идентификации 1,6-диметилнафталин был получен известным методом из β-ионона и имел т. кип. 128—130° при 12 мм; n_D^{20} 1,6083; температура плавления пикрата 107—109° [3].

Конденсация 2-метоксидивинила с метиловым эфиром метакриловой кислоты

Смесь 4 г 2-метоксидивинила (т. кип. 74—75°; n_D^{20} 1,4438), 4,8 г метилового эфира метакриловой кислоты (т. кип. 99—100°; n_D^{20} 1,4150), 0,1 г пирогаллола и 9 г сухого бензола нагревали в металлической ампуле при 219—220° в течение 3 час. После удаления растворителя остаток был разогнан в вакууме. Получено 5,2 г метилового эфира 1-метил-4-метокси-3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII) с т. кип. 107—108° при 12 мм; n_D^{20} 1,4722.

Найдено %: C 65,04; 65,32; H 8,98; 8,76
$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 65,22; H 8,69

Получение метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XIV)

5 г метилового эфира 1-метил-4-метокси-3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII) и 25 мл 1%-ной соляной кислоты взбалтывали при комнатной температуре в течение 4 час. Продукт экстрагировали эфиром, высушили сернокислым натрием и перегнали в вакууме. Получено 3 г метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XIV) с т. кип. 99—101° при 7 мм; n_D^{20} 1,4610

Найдено %: C 63,63; 63,92; H 8,69; 8,35
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: C 63,53; H 8,23

Семикарбазон плавился при 166—168° (из метанола) и не дал депрессии с семикарбазоном известного метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты [4].

2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 125—127° (из бензола) и также не дал депрессии с заведомым образцом [4].

Получение 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XV)

Смесь 2 г метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XIV), 6 мл ледяной уксусной кислоты, 1,5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,9 мл воды кипятили в течение 6 час. После удаления летучих продуктов остаток перегнали в вакууме. Получена 1-метил-4-кетоциклогексан-1 карбоновая кислота (XV) с т. кип. 145—148° при 2 мм и т. пл. 77—78° (из бензола)

Найдено %: C 61,32; 61,19; H 7,78; 7,73
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 61,54; H 7,69

Смешанная проба с заведомым образцом 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты [4] депрессии температуры плавления не дала.

Метиловый эфир 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты (XVII)

Метиловый эфир 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислот (т. кип. 130—132° при 3 мм; n_D^{20} 1,4859) был получен по известному методу циклизацией метилового эфира γ-метил-γ-карбометоксипимелиновой кислоты (XVI) [4].

Омыление метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты (XVII)

5 г метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты (XVII) взбалтывали с 40 мл 5%-ного раствора едкого натра до исчезновения масла (2—3 мин). После 8-часового стояния при комнатной температуре раствор был подкислен разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. При этом выпало 3,7 г 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты (XVIII) с т. пл. 104—106° (с разложением)

Найдено: эквивалент титрования 99,3
$C_9H_{12}O_5$. Вычислено: эквивалент титрования 100

Декарбоксилирование 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты (XVIII)

3,7 г 1-метил-4-кетоциклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты (XVIII) нагревали при 120° в течение 1 часа до прекращения выделения углекислоты. Остаток был перекристаллизован из петролейного эфира. Получено 2,3 г 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XV) с т. пл. 76—78°, не давшей депрессии с образцом этой кислоты, полученной путем диеновой конденсации из эфира (XIII).

Этерификация 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XV)

К 250 мл эфирного раствора диазометана, приготовленного из 25 г нитрозометилмочевины, по каплям, при перемешивании, прибавили 5 г описанной выше 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XV). После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 4,2 г метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XIV) с т. кип. 115—117° при 14 мм; n_D^{20} 1,4612 [4].

Семикарбазон плавился при 168—169° (из метанола), а 2,4-динитрофенилгидразон плавился при 127—128° (из бензола). Оба эти образца не дали депрессии с соответствующими производными кетоэфира (XIV), полученного путем диеновой конденсации из эфира (XIII).

Получение метилового эфира 1-метил-4-кето-2-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XXI)

К раствору 10 г метилового эфира 1-метил-4-метокси-3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII) в 30 г четыреххлористого углерода, при перемешивании и охлаждении льдом, по каплям в течение 1 часа прибавили 8,4 г сухого брома, разбавленного 20 г четыреххлористого углерода. Затем реакционную смесь в течение 15 мин. энергично взбалтывали с 62 мл воды. Нижний слой отделили, просушили сернокислым натрием и упарили в вакууме. К образовавшемуся бром-эфиру (XX) прибавили 9,5 г сухого диэтиланилина. Смесь нагревали при 150—155° в течение 1 часа. По охлаждении раствор застыл в кристаллическую массу. Последнюю обработали разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до кислой реакции на конго. Продукт экстрагировали бензолом, просушили сернокислым натрием и перегнали в вакууме. Получено 4 г метилового эфира 1-метил-2-цикло-

гексен-4-он-1-карбоновой кислоты (XXI) с т. кип. 107—110° при 7 мм; n_D^2 1,4775. [4].Семикарбазон плавился при 157—158° (из метанола)

Найдено %: N 18,8; 18,6
$C_{10}H_{13}O_3N_3$. Вычислено %: N 18,7

Конденсация метилового эфира 1-метил-2-циклогексен-4-он-1-карбоновой кислоты (XXI) с малоновым эфиром

К раствору натрмалонового эфира, приготовленному из 15 г малонового эфира и 0,54 г натрия, при перемешивании в течение 10 мин. прибавили 4 г метилового эфира 1-метил-4-кето-2-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XXI). Смесь нагревали на водяной бане при 70—76° в течение 7 час. Охлажденную льдом реакционную массу обработали 10 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Продукт экстрагировали бензолом, просушили сернокислым натрием и подвергли перегонке в вакууме. Получено 2,2 г трикарбонового эфира (XXII) с т. кип. 155—157° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4888.

Найдено %: C 58,77; 58,91; H 6,62; 6,75
$C_{16}H_{24}O_7$. Вычислено %: C 58,60; H 7,30

ВЫВОДЫ

При конденсации 2-метоксидивинила с 1-метил-1-циклогексен-6-оном и метакриловым эфиром образуются паразамещенные продукты (III) и (XIII), строение которых было доказано превращением в известные соединения (VIII) и (XV). Для целей идентификации последние были синтезированы также другими методами.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
28. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. И. Шмонина и Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 439 (1949); И. Н. Назаров и сотр. ЖОХ 20, 648, 661, 876 (1950).
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова и Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 511 (1948); И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 599 (1948); А. А. Петров, ЖОХ 11, 661 (1941); 17, 538, 1295 (1947); H. Fiesselmann, Ber. 75, 881 (1942).
3. G. Clemo, Soc. 737 (1935).
4. M. Rubin, H. Wishinsky, J. Am. Chem. Soc. 68, 338 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

А. В. КИРСАНОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ХИМИИ АМИДОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ТРИХЛОРФОСФАЗОСУЛЬФОНАРИЛОВ*

I. Механизм амидирования карбоновых кислот амидами серной кислоты

Как известно, карбоновые кислоты с почти количественными выходами реагируют с сульфамидом с образованием амидов кислот [1] по схеме:

$$RCOOH + NH_2SO_2NH_2 \rightarrow RCONH_2 + NH_2SO_2OH,$$

При действии на карбоновые кислоты несимметричного диметилсульфамида получаются только диметиламиды [2] по схеме:

$$RCOOH + (CH_3)_2NSO_2NH_2 \rightarrow RCON(CH_3)_2 + NH_2SO_2OH.$$

При действии на карбоновые кислоты симметричного дифенилсульфамида получаются фениламиды карбоновых кислот по схеме:

$$RCOOH + C_6H_5NHSO_2NHC_6H_5 \rightarrow RCONHC_6H_5 + C_6H_5NHSO_2OH.$$

Для объяснения всех этих реакций был принят механизм, аналогичный механизму этерификации [1], т. е.:

$$\underset{HO}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{RC}}}} \xrightarrow{+H^+} \underset{HO}{\overset{HO}{\overset{|}{\underset{|}{RC^+}}}} \xrightarrow{+NH_2SO_2NH_2} \underset{HO}{\overset{HO}{\overset{|}{\underset{|}{RC}}}}-\overset{SO_2NH_2}{\overset{|}{NH_2^+}} \dashrightarrow NH_2SO_2OH + \underset{HO}{\underset{|}{RC^+}} - NH_2 \rightarrow H^+ + RCONH_2.$$

Если этот механизм правилен, то любые сульфамиды должны амидировать карбоновые кислоты, в том числе и трех- и четырехзамещенные сульфамиды. Для протекания реакции «свободные» атомы водорода в сульфамиде не нужны.

Были поставлены специальные опыты амидирования карбоновых кислот (уксусной и бензойной) четырехзамещенными сульфамидами (тетраметилсульфамидом и симметричными диметилдифенил- и диэтилдифенилсульфамидами). Оказалось, что реакция, выражаемая схемой:

$$(CH_3)_2NSO_2N(CH_3)_2 + RCOOH \not\rightarrow RCON(CH_3)_2 + (CH_3)_2NSO_2OH.$$

не идет. Исходные тетразамещенные сульфамиды были выделены обратно в количествах 99,1—99,4%, а исходная бензойная кислота в количествах 97,8—98,5%, в вполне чистом состоянии. Следовательно, предложенный механизм реакции безусловно неверен.

---

* Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии Наук СССР 27. III. 1952 г.

Очевидно, чтобы реакция амидирования могла итти, необходимо наличие в молекуле сульфамида «свободных» атомов водорода. Очевидно, эти «свободные» атомы водорода (или один «свободный» атом водорода) принимают участие в механизме реакции. Сколько же должно быть «свободных» атомов водорода в молекуле сульфамида, чтобы могла итти реакция амидирования — один или два? Чтобы выяснить этот вопрос, были поставлены опыты взаимодействия трехзамещенных сульфамидов с карбоновыми кислотами. В качестве образцов для изучения выбраны триметилсульфамид и несимметричный диметилфенилсульфамид и кислоты: бензойная и *p*-нитробензойная. Оказалось, что реакция идет легко, причем в случае триметилсульфамида получаются только диметиламиды карбоновых кислот по схеме:

$$RCOOH + (CH_3)_2NSO_2NHCH_3 \rightarrow RCON(CH_3)_2 + CH_3NSO_2OH.$$

В случае же несимметричного диметилфенилсульфамида получается смесь диметиламидов и фениламидов по схеме:

$$RCOOH + (CH_3)_2NSO_2NHC_6H_5 \rightarrow \underset{\sim 55\%}{RCON(CH_3)_2} \quad \text{и} \quad \underset{\sim 30\%}{RCONHC_6H_5}$$

Таким образом, для амидирования карбоновых кислот сульфамидами необходимо и достаточно, чтобы сульфамид содержал один «свободный» атом водорода. Иными словами, амидирование легко идет для любых сульфамидов, кроме четырехзамещенных.

Отсюда можно сделать вполне определенный вывод: промежуточными продуктами реакции являются или ацилсульфамиды или ацилсульфаминовые кислоты:

$$RCONHSO_2NH_2; \qquad RCONHSO_2OH.$$

Но тогда, на первый взгляд, кажется совершенно непонятным, каким же образом могут получаться диалкиламиды. Кажется, что при гидролизе ацилсульфамидов могут получаться только амиды или моноалкиламиды. Это противоречие длительное время казалось совершенно неразрешимым, но в конце концов объяснение было найдено. Повидимому, выделяющаяся при образовании ацилсульфамида вода гидролизует «свободную» амидогруппу ацилсульфамида и получается аммониевая соль ацилсульфаминовой кислоты по схеме:

$$RCOOH + NH_2SO_2N(CH_3)_2 \rightarrow RCONHSO_2N(CH_3)_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow RCONHSO_2O^- + (CH_3)_2NH_2^+ .$$

При действии пиридина на эту соль выделяется свободный аммиак, или амин, который аминолизует связь C — N с образованием амида, монозамещенного амида или двузамещенного амида по схеме:

$$\begin{matrix} RCO \\ | \\ HOSO_2NH \end{matrix} + \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ | \\ H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HCON(CH_3)_2 \\ + \\ HOSO_2NH_2 \end{matrix} .$$

Сходные случаи аминолиза известны, например реакция переамидирования карбоновых кислот [3]:

$$\begin{matrix} RCO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ | \\ H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} RCONHC_6H_5 , \\ + \\ NH_3 \end{matrix}$$

аминолиз хлорангидридов арилацилсульфаминовых кислот [4]:

$$\begin{array}{c} CH_3CO \quad NH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5N + H \\ | \\ SO_2Cl + 2NH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3CONH_2 \\ + \\ C_6H_5NHSO_2NH_2 + NH_4Cl. \end{array}$$

Таким образом, вполне вероятно, что ацилсульфаминовые кислоты действительно являются промежуточными продуктами реакции и амидирование карбоновых кислот идет по схеме:

$$RCOOH + NH_2SO_2NH_2 \longrightarrow RCONHSO_2ONH_4;$$

$$\begin{array}{c} RCO \\ | \\ HOSO_2NH \end{array} + \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} RCONH_2 \\ + \\ HOSO_2NH_2. \end{array}$$

Образование ацилсульфаминовых кислот может происходить по двум схемам: или в качестве промежуточного продукта образуется изосульфановая кислота, т. е. реакция идет по схеме:

$$(CH_3)_2\,NSO_2NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N = SO_2 \xrightarrow[+RCOOH]{} RCON\,(C_6H_5)\,SO_2OH$$

или, что более вероятно, по механизму, аналогичному механизму этерификации, но несколько отличному от предложенного ранее:

$$\begin{array}{c} HO \\ | \\ RC^+ \\ | \\ HO \end{array} + NH_2SO_2NH_2 \longrightarrow \begin{array}{c} HO \\ | \\ RC \\ | \\ HO \end{array} - \begin{array}{c} H \\ | \\ NH^+SO_2NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \overset{+}{H}OH \\ | \\ RCNHSO_2NH_2 \\ | \\ HO \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2O + \begin{array}{c} RC = \overset{+}{N}HSO_2NH_2 \\ | \\ HO \end{array} \longrightarrow H^+ + RCONHSO_2ONH_4,$$

т. е. от продукта присоединения сульфамида к активному комплексу кислоты отщепляется не сульфаминовая кислота, а вода, так же как это происходит при этерификации. Таким образом, эта схема гораздо ближе к схеме этерификации, чем первоначальная, оказавшаяся неверной.

Вполне возможно, что в реакции амидирования принимает участие пиридин, так как в его отсутствие амидирование не идет или идет при значительно более высоких температурах и с очень низкими выходами. Было сделано много попыток выделить какие-либо промежуточные продукты реакции, содержащие пиридин, но все эти попытки окончились неуспешно. Очевидно, содержащие пиридин промежуточные продукты чрезвычайно неустойчивы и вступают в реакцию в момент образования. Весьма вероятно, что сначала образуется продукт присоединения сульфамида к пиридину, по типу бетаинопиридиний сульфаминовой кислоты, и активизированный таким образом сульфамид реагирует с карбоновой кислотой по приведенной свыше схеме. Таким же образом объясняется образование имидосульфамида при действии пиридина на сульфамид [5]. Аминолиз может проходить по той же схеме, т. е.:

$$\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{R C}}NHSO_2OH \rightarrow \overset{\displaystyle HO}{\overset{|}{R C^{+}}}NHSO_2O^{-} \xrightarrow[+NH_3]{} \overset{\displaystyle HO}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle {}^{+}NH_2 - H}{|}}{RC}}} - NHSO_2O^{-} \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{\displaystyle HO}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{RC}}} - \overset{+}{N}H_2SO_2O^{-} \rightarrow RCONH_2 + NH_2SO_2OH.$$

Таким образом, весьма вероятно, что реакция амидирования карбоновых кислот сульфамидами проходит по следующему механизму:

$$RCOOH + NH_2SO_2NH_2 \xrightarrow[+H^{+}]{} \overset{\displaystyle HO}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle HO}{|}}{RC}}} - \overset{+}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}}HSO_2NH_2 \rightarrow H^{+} +$$

$$+ RCONHSO_2ONH_4 \rightarrow \overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle {}^{+}NH_3}{|}}{RC}}} - NHSO_2O^{-} \rightarrow RCONH_2 + NH_2SO_2OH.$$

Этот механизм реакции объясняет все наблюденные факты, за исключением одного. Если механизм реакции верен, то при действии диметилфенилсульфамида на карбоновые кислоты должны получаться только диметиламиды по схеме:

$$RCOOH + (CH_3)_2\,NSO_2NHC_6H_5 \rightarrow RCON\,(C_6H_5)\,SO_2OH +$$

$$+ NH\,(CH_3)_2 \rightarrow RCON\,(CH_3)_2 + C_5H_5NHSO_2OH,$$

а фактически получается смесь диметиламидов и фениламидов. Значит ли это, что данный механизм не верен? Или, может быть, здесь влияют какие-то дополнительные обстоятельства? При внимательном рассмотрении схемы реакции легко заметить следующее приниципиальное отличие последней схемы от общей схемы, с незамещенным сульфамидом. При реакции карбоновых кислот с незамещенным или несимметричным двузамещенным сульфамидом в качестве побочного продукта образуется стойкая, трудно гидролизующаяся сульфаминовая кислота, а при реакции карбоновых кислот с диметилфенилсульфамидом в качестве побочного продукта образуется нестойкая, исключительно легко гидролизующаяся фенилсульфаминовая кислота. Эта кислота хорошо известна в виде солей, а в свободном состоянии настолько легко гидролизуется, что ее до сих пор, повидимому, никто еще не выделил. Два различных исследователя, будто бы получившие свободную фенилсульфаминовую кислоту, дают для нее температуру плавления 77° [6] и выше 280° [7]. Фенилсульфаминовая кислота склонна к омылению по связи азот—сера, следовательно, есть все основания предполагать, что карбоновые кислоты должны ацидолизировать фенилсульфаминовую кислоту по схеме.

$$C_6H_5NHSO_2OH + RCOOH \rightarrow RCONHC_6H_5 + HOSO_2OH,$$

т. е. с образованием фениламидов карбоновых кислот. Это теоретическое предположение было проверено опытами и полностью подтвердилось.

Аммониевая соль фенилсульфаминовой кислоты была получена действием сульфаминовой кислоты на анилин по схеме:

$$C_6H_5NH_2 + NH_2SO_2OH \rightarrow C_6H_5NHSO_2ONH_4$$

и в сыром виде, без очистки, нагревалась с *p*-нитробензойной кислотой в растворе пиридина. При этом был получен соответствующий фениламид с выходом ~30% от теории. Таким образом, подтвердилась правильность теоретического предположения и был найден еще один новый путь прямого превращения карбоновых кислот в их фениламиды. Не исключена возможность, что этот путь найдет практическое применение, так как арилсульфаминовые кислоты в виде их аммониевых солей дешевы и легко доступны.

Кроме того, образование фениламидов из фенилсульфаминовой и карбоновых кислот было подтверждено еще одним опытом. Смесь 2 г-мол. *p*-нитробензойной кислоты нагревалась в пиридиновом растворе с 1 г-мол. фенилсульфамида; при этом получен *p*-нитробензанилид с выходом 73,6% по схеме:

$$2RCOOH + C_6H_5NHSO_2NHC_6H_5 \rightarrow 2RCONHC_6H_5 + H_2SO_4$$

и с выходом 147,2% по схеме:

$$RCOOH + C_6H_5NHSO_2NHC_6H_5 \rightarrow RCONHC_6H_5 + C_6H_5NHSO_2OH.$$

Это может быть объяснено только тем, что фенилсульфаминовая кислота ацидолизируется карбоновой кислотой с образованием фенилсульфамида. Незамещенная сульфаминовая кислота и алкилсульфаминовые кислоты в аналогичных условиях с карбоновыми кислотами не реагируют.

Таким образом, предложенная теория механизма амидирования полностью объясняет все известные факты. Но теория должна не только объяснять, она должна и предсказывать. Посмотрим, что же предсказывает эта теория и как ее предсказания подтверждаются опытами.

Второй стадией реакции является аминолиз ацилсульфаминовой кислоты:

$$\begin{matrix} RCO \\ | \\ HOSO_2NH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} RCONH_2 \\ + \\ HOSO_2NH_2 \end{matrix}.$$

Отсюда первый вывод: если вести реакцию амидирования незамещенным сульфамидом, но в присутствии «постороннего» амина, то должен получаться замещенный амид, например

$$RCOOH + NH_2SO_2NH_2 \rightarrow RCONHSO_2ONH_4$$
$$RCONHSO_2ONH_4 + C_6H_5NH_2 \rightarrow RCONHC_6H_5 + NH_2SO_2ONH_4.$$

Этот вывод был проверен на примере сульфамид — *p*-нитробензойная кислота — анилин. Было получено, считая на вступившую в реакцию *p*-нитробензойную кислоту: фениламида ~58% от теории; незамещенного амида — ~36% от теории. Следовательно, первый вывод подтверждается опытом.

Второй вывод: при действии на готовые ацилсульфаминовые кислоты аммиака (или аминов) должны получаться амиды (или замещенные амиды) карбоновых кислот и сульфаминовая кислота:

$$RCONHSO_2OH + C_6H_5NH_2 \rightarrow RCONHC_6H_5 + NH_2SO_2OH.$$

Для опытной проверки этого предположения была получена пиридиновая соль бензоилсульфаминовой кислоты нагреванием смеси бензамида и бетаинопиридинийсульфаминовой кислоты. Реакционная смесь (без выделения бензоилсульфаминовой кислоты) нагревалась с анилином. Было выделено ~70% теоретического количества бензанилида, считая на бензамид, вступивший в реакцию. Следовательно, и второй вывод подтверждается опытом.

В настоящее время ацилсульфаминовые кислоты очень мало изучены, но есть все основания полагать, что они могут быть сделаны легко доступ-

ными и дешевыми веществами, и тогда эта реакция будет представлять практический интерес.

Третий вывод: при действии сульфамида на аминокислоты должны получаться полипептиды. Например, при действии сульфамида на *p*-аминобензойную кислоту в качестве промежуточного продукта должна получаться *p*-аминобензоилсульфаминовая кислота:

$$NH_2C_6H_4COOH + NH_2SO_2NH_2 \rightarrow NH_2C_6H_4CONHSO_2OH + NH_3.$$

Далее этот продукт может аминолизоваться по связи углерод — азот или действием аммиака с образованием амида *p*-аминобензойной кислоты, или действием аминогруппы *p*-аминобензойной кислоты с образованием дипептида аминобензойной кислоты, что видно из схемы:

$$NH_2C_6H_4CONHSO_2OH + NH_3 \rightarrow NH_2C_6H_4CONH_2 + NH_2SO_2OH;$$

$$NH_2C_6H_4CONHSO_2OH + NH_2C_6H_4COOH \rightarrow NH_2C_6H_4CONHC_6H_4COOH + NH_2SO_2OH.$$

Какой же из этих процессов пойдет быстрее? Наверное второй, т. е. образование дипептида, так как аминогруппа имеется (во всяком случае в начале реакции) в большей концентрации, чем аммиак, особенно в том случае, если в реакцию вступает свободный аммиак, равновесно вытесняемый из соли пиридином. Но если образуется дипептид, то нет никаких оснований предполагать, что реакция остановится на стадии дипептида. Несомненно, по той же самой схеме процесс пойдет дальше, т. е. образуются трипептид, тетрапепдит и т. д.

$$nNH_2C_6H_4COOH + nNH_2SO_2NH_2 \rightarrow NH_2C_6H_4CO(NHC_6H_4CO)_{n-2}NHC_6H_4CONH_2 + \\ + (n+1)NH_2SO_2ONH_4 + NH_2SO_2OH.$$

Какой полипептид образуется в качестве конечного продукта, можно установить только опытом. Очевидно, степень полимеризации будет зависеть от растворимости полипептидов в реакционной смеси и от всех условий реакции.

Опытная проверка полностью подтвердила все эти теоретические выводы из механизма реакции, описанного выше. Действительно, при действии сульфамида на *p*-аминобензойную кислоту в пиридиновом растворе, при температуре водяной бани, т. е. в обычных условиях амидирования, с хорошим выходом получается смесь полипептидов *p*-аминобензойной кислоты. Главная масса полипептидов представляет собой бесцветный, неплавкий, не растворимый в обычных органических растворителях порошок. Амид *p*-аминобензойной кислоты, как и следовало ожидать, не получается вовсе. Интересно отметить, что при амидировании и фениламидировании *p*-диметиламинобензойной кислоты, как и следовало ожидать, с хорошими выходами получаются нормальные продукты реакции, т. е. амид и фениламид *p*-диметиламинобензойной кислоты.

Было бы чрезвычайно интересно получить по этому способу полипептиды их ациклических аминокислот. Однако первые попытки успехом не увенчалось по весьма простой причине. Простейшие аминокислоты, гликоль, аланин практически не растворимы в пиридине и поэтому не удается провести их реакцию с сульфамидом.

Таким образом, механизм реакции амидирования карбоновых кислот сульфамидами, описанный выше, не только вполне удовлетворительно объяснил все известные случаи амидирования, но также позволил значительно расширить границы применения реакции — позволил найти одну новую реакции — фениламидирование карбоновых кислот действием фенилсульфаминовой кислоты и дал возможность сделать три любопытных теоретических вывода, которые полностью подтвердились при опытной проверке, а именно: вывод о действии «постороннего» амина при реакции

амидирования: вывод о том, что ацилсульфаминовые кислоты при действии аминов должны давать амиды кислот, и третий вывод о том, что растворимые в пиридине аминокислоты при амидировании должны давать не амиды, а полипептиды.

II. Новый способ получения трихлорфосфазосульфонарилов

Как известно, трихлорфосфазосульфонарилы получаются действием пятихлористого фосфора на амиды сульфокислот [9]. Этот способ очень удобен для получения трихлорфосфазосульфонарилов, может быть его можно будет использовать для получения пока еще не известных трибромфосфазосульфонарилов, но, конечно, трииодфосфазосульфонарилы и, тем более, арсазосульфонарилы по этому способу получить не удастся.

Ограниченность первого способа получения трихлорфосфазосульфонарилов послужила поводом к поискам нового способа получения фосфазосоединений, который имел бы более общий характер и был бы пригоден для получения аналогов трихлорфосфазосульфонарилов и по галоиду и по фосфору. Совсем недавно такой способ найти удалось. Заключается этот способ в действии щелочных солей хлорамидов сульфокислот на треххлористый фосфор по схеме:

$$ArSO_2NNaCl + PCl_3 \rightarrow NaCl + ArSO_2N = PCl_3.$$

Реакция идет очень легко, с почти количественным выходом. При замене треххлористого фосфора на трехбромистый получаются трибромфосфазосульфонарилы. При замене треххлористого фосфора на треххлористый мышьяк получаются соединения мышьяка.

III. Гидролиз и аминолиз трихлорфосфазосульфонарилов *

Реакция гидролиза трихлорфосфазосульфонарилов должна итти по схеме:

$$ArSO_2N = PCl_3 \xrightarrow[+H_2O]{} ArSO_2NHPOCl_2 \xrightarrow[+H_2O]{} ArSO_2NHPO(OH)Cl \xrightarrow[+H_2O]{}$$
$$\rightarrow ArSO_2NHPO(OH)_2 \xrightarrow[+H_2O]{} ArSO_2NH_2 + H_3PO_4.$$

Был поставлен ряд опытов гидролиза в растворах ацетона, простых эфиров, сложных эфиров. Во всех случаях получались трудно разделимые смеси, из которых только с большими усилиями удавалось выделить кристаллические продукты гидролиза с очень небольшими выходами. Удовлетворительные результаты были получены при гидролизе трихлорфосфазосульфонарилов парами воды в бензольных растворах. Таким образом удалось получить дихлориды фенил-, *o*-толил, *p*-толил- и α-нафтилсульфонамидофосфорных кислот с хорошими выходами.

Поскольку все попытки получения продуктов второй и третьей ступеней гидролиза действием воды окончились неуспешно, было решено гидролиз заменить ацидолизом, который должен итти с образованием тех же продуктов, что и при гидролизе, только с той разницей, что побочными продуктами реакции должны быть хлорангидриды кислот, а не хлороводород, например:

$$ArSO_2N = PCl_3 + CH_3COOH \rightarrow ArSO_2NHPOCl_2 + CH_3COCl.$$

Кроме того, конечным продуктом ацидолиза должен быть ацилсульфамид, а не сульфамид, например:

$$C_6H_5SO_2NHPO(OH)_2 + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5SO_2NHCOCH_3 + H_3PO_4.$$

---

* По опытам Е. А. Абражановой.

Однако, как показали опыты, проведенные с уксусной и бензойной кислотами, нельзя применить любую кислоту для всех промежуточных реакций ацидолиза. Образовавшийся хлорангидрид кислоты при нагревании реагирует с трихлорфосфазосульфонарилами с образованием нитрилов кислот и арилсульфохлоридов [10] по схеме:

$$ArSO_2H = PCl_3 + RCOCl \rightarrow RCN + ArSO_2Cl + POCl_3,$$

что чрезвычайно усложняет и затрудняет выделение продуктов ацидолиза в чистом состоянии.

Нужно было выбрать такую кислоту, которая не давала бы нежелательных побочных продуктов. Такой кислотой должна быть муравьиная, так как ее хлорангидрид в момент образования разлагается на хлороводород и окись углерода Опыты подтвердили эти соображения. Действительно, применяя для ацидолиза муравьиную кислоту, удалось получить с хорошими выходами все промежуточные продукты гидролиза трихлорфосфазосульфонарилов, т. е. дихлориды арилсульфонамидофосфорных кислот, монохлориды арилсульфонамидофосфорных кислот и свободные арилсульфонамидофосфорные кислоты. Вообще, можно рекомендовать муравьиную кислоту как прекрасный реагент для превращения любых хлорангидридов в соответствующие кислоты.

Опыты ацидолиза были проведены на пяти трихлорфосфазосульфонарилах (фениле, *o*- и *p*-толилах и α- и β-нафтилах) и на трех кислотах: муравьиной, уксусной и бензойной. При ацидолизе уксусной и бензойной кислотами удается получать с хорошими выходами только продукты первой ступени гидролиза трихлорфосфазосульфонарилов. Все промежуточные продукты гидролиза трихлорфосфазосульфонарилов кристаллические, довольно легко гидролизующиеся соединения, легко вступающие в реакцию со спиртами, фенолами, ароматическими и жирными аминами. Некоторые из них обладают чрезвычайно сильным горьким вкусом. Все они малотоксичны.

При ацидолизе арилсульфонамидофосфорных кислот, наряду с арилсульфамидами, образуются сульфамиды, что объясняется термическим расщеплением арилсульфонамидофосфорных кислот по схеме:

$$ArSO_2NHPO(OH)_2 \rightarrow ArSO_2NH_2 + HPO_3.$$

При действии аммиака на трихлорфосфазосульфонарилы удалось получить триамиды арилсульфонимидофосфорных кислот, которые также можно назвать триамидофосфазосульфонарилами, по схеме:

$$ArSO_2N = PCl_3 + 6NH_3 \rightarrow ArSO_2N = P(NH_2)_3 + 3NH_4Cl.$$

Это кристаллические, довольно легко растворимые в воде вещества.

Повидимому, триамиды арилсульфонамидофосфорных кислот первые известные соединения, в которых атом фосфора связан с четырьмя атомами азота. Триамиды показывают в водном растворе нейтральную реакцию и не титруются с фенолфталеином, но дают одпометаллические серебряные соли. В водных растворах триамиды довольно быстро гидролизуются и дают аммониевые соли диамидоарилсульфонимидосфосфорных кислот по схеме:

$$ArSO_2N = P(NH_2)_3 + H_2O \rightarrow ArSO_2N = P(NH_2)_2\,(ONH_4).$$

При действии раствора азотнокислого серебра аммониевые соли диамидоарилсульфонимидофосфорных кислот были превращены в серебряные соли, представляющие собой бесцветные, мелкокристаллические, трудно растворимые в воде вещества. Получить свободные диамидоарилсульфонамидофосфорные кислоты не удалось, так как при подкислении раство-

ров их солей сразу происходит гидролиз еще одной амидогруппы и образуются моноамидоарилсульфонамидофосфорные кислоты по схеме:

$$ArSO_2N = P(NH_2)_2(ONH_4) \xrightarrow[+2H^+ + H_2O]{} 2NH_4^+ + ArSO_2N = P(NH_2)(OH)_2.$$

При кипячении в водных растворах (без подкисления) триамиды дают сульфамиды и аммониевую соль диамидофосфорной кислоты по схеме:

$$ArSO_2N = P(NH_2)_3 \xrightarrow[+H_2O]{} ArSO_2N{=}P(NH_2)_2(ONH_4) \xrightarrow[+H_2O]{} ArSO_2NH_2 + (NH_2)_2PO(ONH_4).$$

Таким образом, свободные диамидоарилсульфонамидофосфорные кислоты гидролизуются очень легко по связи фосфор — аминогруппа, а соли диамидофосфорных кислот по связи фосфор—арилсульфонамидогруппа.

При действии аммиака на дихлориды арилсульфонамидофосфорных кислот удалось получить только моноамиды арилсульфонамидофосфорных кислот. Таким образом, диамиды арилсульфонамидофосфорных кислот до сих пор получить не удалось. Всегда вместо них получаются моноамиды. Удобнее всего моноамиды арилсульфонамидофосфорных кислот получаются с хорошими выходами действием водного аммиака на трихлорфосфазосульфонарилы или дихлориды арилсульфонамидофосфорных кислот. Моноамиды арилсульфонамидофосфорных кислот кристаллические, кислые вещества, титрующиеся на два эквивалента кислоты. При кипячении с водой лаегко гидролизуются.

Реакция ароматических аминов с трихлорфосфазосульфонарилами проходит по схеме:

$$ArSO_2N = PCl_3 \xrightarrow[+4C_6H_5NH_2]{} ArSO_2N = PCl(NHC_6H_5)_2 \xrightarrow[+2C_6H_5NH_2]{} ArSO_2N = P(NHC_6H_5)_3.$$

Эта реакция была изучена на примере четырех различных трихлорфосфазосульфонарилов (фениле, *o*-толиле, *p*-толиле и α-нафтиле) и двух аминов (анилине и *p*-толуидине). Первые продукты реакции — монохлориды дианилидоарилсульфонимидофосфорных кислот — кристаллические вещества, легко гидролизующиеся в соответствующие кислоты. Свободные дианилидоарилсульфонамидофосфорные кислоты титруются на один эквивалент, в водных растворах не гидролизуются даже при нагревании, но легко гидролизуются при кипячении в присутствии сильных минеральных кислот.

Конечные продукты реакции трианилиды арилсульфонимидофосфорных кислот — кристаллические нейтральные вещества, не растворимые в щелочах, не гидролизующиеся при кипячении с водой. Интересно отметить, что один трианилид такого типа известен уже давно, но строение его не было установлено; это трианилид строения:

$$CH_3C_6H_4NHCOC_6H_4SO_2N = P(NHC_6H_4CH_3)_3,$$

полученный Родионовым и Яворской [9] в 1948 г. действием *p*-толуидина на хлорангидрид *p*-трихлорфосфазосульфобензойной кислоты.

IV. Реакция трихлорфосфазосульфонарилов со спиртами и фенолами *

Как и следовало ожидать, трихлорфосфазосульфонарилы реагируют со спиртами аналогично хлорокиси фосфора, т. е. в зависимости от условий реакции образуются или эфиры арилсульфонамидофосфорной кислоты, или галоидные алкилы и свободные арилсульфонамидофосфорные кислоты, или оба процесса идут одновременно. Таким образом, продуктами реакции должны быть следующие соединения: триэфиры арилсульфонимидофосфор-

* По опытам В. И. Шевченко.

ных кислот, диэфиры арилсульфонамидофосфорных кислот, моноэфиры арилсульфонамидофосфорных кислот и свободные арилсульфонамидофосфорные кислоты:

$$ArSO_2N = PCl_3 + 3ROH \rightarrow ArSO_2N = P(OR)_3 + 3HCl,$$

или

$$ArSO_2N = P(OH)(OR)_2 + RCl + 2HCl,$$

или

$$ArSO_2N = P(OH)_2(OR) + 2RCl + HCl,$$

или

$$ArSO_2N = P(OH)_3 + 3RCl.$$

Триэфиры арилсульфонимидофосфорных кислот образуются одновременно с диэфирами при действии трихлорфосфазосульфонарилов на алкоголяты или феноляты натрия в спиртовых растворах или нейтральных растворителях.

Диэфиры получаются с почти количественными выходами действием алкоголятов натрия на дихлориды арилсульфонамидофосфорных кислот по схеме:

$$ArSO_2NHPOCl_2 + 3RONa \rightarrow ArSO_2N = P(OR)_2(ONa) + 2NaCl + ROH.$$

Полные метиловые, этиловые, бутиловые, фениловые и нитрофениловые эфиры α- и β-нафтилсульфонимидофосфорных кислот — кристаллические низкоплавкие вещества. Метиловые и этиловые эфиры медленно омыляются с образованием диэфиров при кипячении в водных щелочных растворах. Нитрофениловые эфиры омыляются очень легко. Полные метиловые, этиловые и бутиловые эфиры фенил- и *о*-толилсульфонимидофосфорных кислот — низкоплавкие вещества или бесцветные жидкости, без запаха.

Диметиловые, диэтиловые, дибутиловые, дифениловые и динитрофениловые эфиры арилсульфонамидофосфорных кислот — кристаллические, кислые вещества, титрующиеся с фенолфталеином как одноосновные кислоты, чрезвычайно горького вкуса. Диэфиры дают хорошо кристаллизующиеся соли. Натриевые соли дибутиловых эфиров растворимы в бензоле и кристаллизуются из петролейного эфира.

ВЫВОДЫ

1. Предложен и экспериментально обоснован механизм амидирования карбоновых кислот амидами серной кислоты.

2. Показано, что при действии фенилсульфаминовой кислоты на карбоновые кислоты в пиридиновом растворе образуются анилиды карбоновых кислот.

3. Показано, что при действии аминов на ацилсульфаминовые кислоты образуются соответствующие ациламины.

4. Показано, что при действии сульфамида на *p*-аминобензойную кислоту образуются полипептиды *p*-аминобензойной кислоты.

5. Найден новый способ получения тригалоидфосфазосульфонарилов из щелочных солей хлорамидов арилсульфокислот и соответствующих трехгалоидных соединений фосфора.

6. Изучен гидролиз и ацидолиз трихлорфосфазосульфонарилов.

Получены все теоретически возможные промежуточные и конечные продукты гидролиза и ацидолиза трихлорфосфазосульфонарилов, а именно: дихлориды арилсульфонамидофосфорных кислот, монохлориды арилсульфонамидофосфорных кислот, свободные арилсульфонамидофосфорные кислоты и ацилсульфамиды.

7. Изучен аминолиз и ариламинолиз трихлофосфазосульфонарилов. Получены: триамиды арилсульфонимидофосфорных кислот, соли диамидов

арилсульфонимидофосфорных кислот, моноамиды арилсульфонамидофосфорных кислот, хлориды диарилидоарилсульфонимидофосфорных кислот, диарилиды арилсульфонамидофосфорных кислот и трианилиды арилсульфонимидофосфорных кислот.

8. Изучена реакция трихлорфосфазосульфонарилов со спиртами и фенолами. Получены: триэфиры арилсульфонимидофосфорных кислот и диэфиры арилсульфонамидофосфорных кислот.

Днепропетровский металлургический институт им. Сталина

Поступило 26. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Кирсанов, и Ю. М. Золотов, ЖОХ **19**, 2201 (1949).
2. А. В. Кирсанов и Ю. М. Золотова, ЖОХ **21**, 1166 (1951).
3. C. Hurd, M. Dull a. K. Martin, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1974 (1932).
4. M. Battegay et I. Meybeck, C. r. **194**, 186 (1932); I. Meybeck, Ann. Chim. (10), 17, 129 (1932); L. Denivelle et, I. Meybeck, C. r. **193**, 1195 (1931).
5. А. В. Кирсанов и Ю. М. Золотов, ЖОХ **20**, 1650 (1950).
6. Wohl u. Koch, Ber. **43**, 3297, Anm. 4 (1910).
7. Buhner, A. 333, 288 (1904).
8. В. М. Родионов и Е. В. Яворская, ЖОХ **18**, 110 (1948).
9. А. В. Кирсанов, ЖОХ **22**, 269 (1952).
10. А. В. Кирсанов, ЖОХ **22**, 274 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

А. Н. ПУДОВИК и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ*

СООБЩЕНИЕ 11. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ К АМИДУ И ЭФИРАМ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущих работах одним из нас было показано, что весьма простым и удобным методом синтеза эфиров фосфонкарбоновых кислот является присоединение диалкилфосфористых кислот к эфирам непредельных карбоновых кислот. Присоединением диметил-, диэтил-, дибутил- и диизобутилфосфористых кислот к метилакрилату [1], метилметакрилату [2], этиловым эфирам кротоновой и коричной кислот были синтезированы эфиры диалкилфосфонпропионовой кислоты, изомасляной и фенилпропионовой кислот. Реакции обычно протекали с количественными выходами. В развитие проведенных исследований в настоящей работе мы решили установить возможность присоединения диалкилфосфористых кислот к амидам непредельных кислот, высших диалкилфосфористых кислот — к эфирам α, β-непредельных кислот и диалкилфосфористых кислот,— к эфирам непредельных кислот с различными спиртовыми остатками. В качестве объекта для исследования был выбран наиболее доступный амид метакриловой кислоты и ее эфиры.

Присоединение диалкилфосфористых кислот к амиду метакриловой кислоты проводилось в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Реакции протекали весьма энергично с сильным разогреванием реакционных смесей. Были получены амиды диэтил-, дипропил- и ди-н.-бутилфосфонизомасляной кислоты. Константы и выходы полученных продуктов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, выход продуктов присоединения небольшой и только в случае амида этилового эфира диэтилфосфонизомасляной кислоты достигает 31%. Получить продукт присоединения диметилфосфористой кислоты к амиду метакриловой кислоты не удалось; в процессе разгонки происходит разложение. Далее была исследована возможность присоединения высших диалкилфосфористых кислот: дигексил-, дигептил- и диоктилфосфористых кислот к метилметакрилату. Реакции протекали сравнительно легко, сопровождаясь значительным разогреванием реакционных смесей, но выходы продуктов присоединения были значительно меньше, чем с низшими диалкилфосфористыми кислотами. Константы полученных продуктов представлены в табл. 2.

* Настоящая и последующие работы являются продолжением серии статей, вышедших под общим заглавием «Присоединение диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям», опубликованных в журнале Общей химии в течение последних двух лет. Изменение общего заглавия вызвано тем, что первоначально лежащая в основе открытого нами нового метода синтеза эфиров фосфиновых кислот — реакция присоединения диалкилфосфористых кислот к непредельным электрофильным реагентам в настоящее время значительно расширена, распространена на некоторые предельные соединения и эфиры других типов кислот фосфора.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C/p в мм	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход в %
1	$(C_2H_5O)_2P(O)—CH_2—CH(CH_3)—CONH_2$	146—147/13	1,4361	1,0624	31
2	(н. $C_4H_9O)_2P(O)—CH_2—CH(CH_3)—CONH_2$	164—165/12	1,4421	0,9941	15
3	(н. $C_3H_7O)_2P(O)—CH_2—CH(CH_3)—CONH_2$	135°/2	1,4438	1,0437	17

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C/p в мм	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход в %
1	(н. $C_6H_{13}O)_2P(O)—CH_2—CH(CH_3)—COOCH_3$	188—189/4	1,4442	0,9900	20
2	(н. $C_7H_{15}O)_2P(O)—CH_2—CH(CH_3)—COOCH_3$	183—185/1	1,4480	0,9653	14
3	(н. $C_8H_{17}O)_2P(O)—CH_2—CH(CH_3)—COOCH_3$	193—194/1	1,4489	0,9461	16

В заключение были проведены опыты по присоединению диэтилфосфористой кислоты к эфирам метакриловой кислоты с различными спиртовыми остатками: от этилметакрилата до октилметакрилата. Во всех случаях реакции протекали довольно энергично. Константы и выходы полученных продуктов представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, продукты присоединения получены с более низкми выходами, чем в случае самого метилметакрилата (74,5%), особенно это относится к эфирам метакриловой кислоты с большими спиртовыми остатками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к амиду метакриловой кислоты

К реакционной смеси, состоящей из 8 г диэтилфосфористой кислоты и 5 г амида метакриловой кислоты, помещенных в арбузовскую колбочку, медленно прикапывался концентрированный раствор этилата натрия в растворе абсолютного этилового спирта. Реакция проходит бурно, с сильным разогреванием. Этилат натрия прикапывался до прекращения разогревания реакционной смеси. Всего было затрачено около 8—10 капель. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час., после чего была разогнана из арбузовской колбы. Было получено 3,5 г амида

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C/p в мм	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход в %
1	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2CH(CH_3)-COOC_2H_5$	119—119,5/4	1,4339	1,0786	53
2	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_3H_7$ (н.)	125—126/4	1,4342	1,0698	69
3	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_3H_7$(изо)	113—114/4	1,4330	1,0797	59
4	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_4H_9$ (н.)	140—142/4	1,4362	1,0508	44
5	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_4H_9$ (изо)	135—136/4	1,4362	1,0510	51
6	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_6H_{13}$ (н.)	147—148/4	1,4392	1,0467	26
7	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_7H_{15}$ (н.)	158—160/2,5	1,4410	1,0107	19
8	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_8H_{17}$ (н.)	163—164/2,5	1,4419	1,0010	25
9	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_9H_{19}$ (н.)	169—170/2,5	1,4421	0,9932	9
10	$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_2-CH=CH_2$	117—119/2,5	1,4396	1,0799	41

β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 1, соед. 1). В остатке после разгонки осталась смолистая масса.

Найдено %: P 13,8; 13,8
$C_8H_{18}O_4NP$. Вычислено %: P 13,9

Присоединение дипропилфосфористой кислоты к амиду метакриловой кислоты

Реакция проводилась с 7,8 г дипропилфосфористой кислоты и 4 г амида метакриловой кислоты в присутствии пропилата натрия. Разгонка происходила с частичным разложением реакционной смеси. В результате было получено 2 г амида β-дипропилофосфонизомасляной кислоты (табл. 1, соед. 2).

Найдено %: P 12,9
$C_{10}H_{20}O_4$ NP. Вычислено %: P 12,4

Присоединение дибутилфосфористой кислоты к амиду метакриловой кислоты

Реакция проводилась с 9 г дибутилфосфористой кислоты и 4 г амида метакриловой кислоты в присутствии бутилата натрия по методике, аналогичной описанной в предыдущих опытах. В результате разгонки реакционной смеси было получено 2,4 г амида β-дибутилфосфонизомасляной кислоты (табл. 1, соед. 3).

Найдено %: P 11,0; 10,80
$C_{12}H_{26}O_4NP$. Вычислено %: P 11,1

Присоединение дигексилфосфористой кислоты к метилметакрилату

К реакционной смеси, состоящей из 12,5 г дигексилфосфористой кислоты и 5 г метилметакрилата, помещенных в арбузовскую колбочку, медленно прикапывался ненасыщенный раствор гексилата натрия в гексиловом спирте. Реакция проходила с разогреванием. Всего было затрачено около 15 капель раствора гексилата натрия. Затем реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час. В результате разгонки было получено 3,3 г метилового эфира β-дигексилфосфонизомасляной кислоты (табл. 2, соед. 1).

Найдено %: P 8,9; 9,2
$C_{17}H_{35}O_5P$. Вычислено %: P 8,9

Присоединение дигептилфосфористой кислоты к метилметакрилату

Реакция проводилась с 15 г дигептилфосфористой кислоты и 5,4 г метилметакрилата в присутствии гептилата натрия. Было получено 2,5 г метилового эфира β-дигептилфосфонизомасляной кислоты.

Найдено %: P 7,7; 7,5
$C_{19}H_{39}O_5P$. Вычислено %: P 8,2

Присоединение диоктилфосфористой кислоты к метилметакрилату

Реакция проводилась с 3,3 г метилметакрилата и 10 г диоктилфосфористой кислоты в присутствии октилата натрия. Было получено 2,5 г метилового эфира β-диоктилфосфонизомасляной кислоты (табл. 2, соед. 3).

Найдено %; P 7,6; 7,5
$C_{21}H_{43}O_5P$. Вычислено %: P 7,6

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к эфирам метакриловой кислоты

Примененные в работе эфиры метакриловой кислоты были получены методом переэтерификации из метилметакрилата.

Этилметакрилат. К реакционной смеси, состоящей из 8 г этилметакрилата и 9,7 г диэтилфосфористой кислоты, очень медленно прикапывался этилат натрия. Реакция сопровождалась сильным разогреванием реакционной смеси. Всего было затрачено около 10 капель этилата натрия. В результате разгонки было выделено 9,4 г этилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 1).

Найдено %: P 12,4; 12,1
$C_{10}H_{21}O_5P$. Вычислено %: P 12,3

Пропилметакрилат. В реакцию было взято 7 г пропилметакрилата и 7,7 г диэтилфосфористой кислоты. Выделено 10,2 г пропилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 2).

Найдено %: P 11,5; 11,6
$C_{11}H_{23}O_5P$. Вычислено %: P 11,6

Изопропилметакрилат. Реакция проводилась с 7 г изопропилметакрилата и 7,6 диэтилфосфористой кислоты. В результате разгонки получено 8,5 г изопропилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 3).

Найдено %: P 11,3; 11,7
$C_{11}H_{23}O_5P$. Вычислено %: P 11,6

Бутилметакрилат. Было взято 8 г бутилметкрилата и 8 г диэтилфосфористой кислоты. Получено 6,9 г бутилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 4).

Найдено %: P 10,9; 10,9
$C_{12}H_{25}O_5P$. Вычислено %: P 11,1

Изобутилметакрилат. Взято 6,2 г диэтилфосфористой кислоты и 6,2 г изобутилметакрилата. Получено 5,8 г изобутилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 5)

Найдено %: P 11,5; 11,6
$C_{12}H_{25}O_5P$. Вычислено %: P 11,1

Гексилметилакрилат. Реакция проводилась с 8 г диэтилфосфористой кислоты и 9 г гексилметакрилата. Было получено 2,3 гексилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 6).

Найдено %: P 10,3
$C_{14}H_{29}O_5P$. Вычислено %: P 10,1

Гептилметакрилат. Взято 8 г гептилметакрилата и 6 г диэтилфосфористой кислоты. Было получено 3,6 г гептилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 7).

Найдено %: P 9,7; 9,6
$C_{15}H_{31}O_5P$. Вычислено %: P 9,9

Октилметакрилат. Реакция проводилась с 7 г диэтилфосфористой кислоты и 10 г октилметакрилата. Получено 4,5 г октилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 8).

Найдено %: P 8,8
$C_{16}H_{33}O_5P$. Вычислено %: P 9,2

Нонилметакрилат. Реакция проводилась с 10 г нонилметакрилата и 6,2 г диэтилфосфористой кислоты. Получено 2,4 нонилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 9).

Найдено %: P 8,9; 8,5
$C_{17}H_{35}O_5P$. Вычислено %: P 8,8

Аллилметакрилат. Взято 5,2 г диэтилфосфористой кислоты и 5 г аллилметакрилата. Получено 6,2 г аллилового эфира β-диэтилфосфонизомасляной кислоты (табл. 3, соед. 10).

Найдено %: P 11,5; 11,4
$C_{11}H_{21}O_5P$. Вычислено %: P 11,7

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диалкилфосфористые кислоты присоединяются к амиду метакриловой кислоты с образованием амидов диалкилфосфонизомасляной кислоты.

2. Получены продукты присоединения высших диалкилфосфористых кислот к метилметакрилату и диэтилфосфористой кислоты к эфирам метакриловой кислоты с различными спиртовыми остатками.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии Наук СССР

Поступило
29. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 462 (1952).
2. А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, ЖОХ 21, 1837 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

М. И. КАБАЧНИК и Т. А. МАСТРЮКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

О РЕАКЦИИ СУЛЬФИДОВ ФОСФОРА СО СПИРТАМИ

Большинство методов синтеза фосфорорганических соединений и, в частности, эфиров и иных производных тиокислот фосфора основывается на применении в качестве исходных веществ обычно хлористых соединений фосфора. Это вызывает ряд неудобств, так как галоидные соединения фосфора весьма чувствительны к влаге и, кроме того, образуют в результате реакции от одного до трех (пяти) молей хлористого или иного галоидного водорода, который необходимо тем или иным способом выводить из сферы реакции. Указанного недостатка лишены сульфиды фосфора, которые в последнее время все более привлекают внимание химиков, как исходные вещества для синтеза эфиров тиокислот фосфора. Однако из сульфидов фосфора для этой цели используется лишь высший сульфид $P_4S_{10}(P_2S_5)$.

Течение реакции декасульфида фосфора со спиртом было установлено Пищимукой [1], который показал, что основным продуктом реакции является диэтилдитиофосфат:

$$P_2S_5 + 4C_2H_5OH \rightarrow 2(C_2H_5O)_2PSSH + H_2S.$$

Низшие сульфиды фосфора в этом отношении не изучены вовсе. Мы исследовали реакцию сульфидов P_4S_5, P_4S_6 и P_4S_7 (а также сплава фосфора и серы в молярном отношении 1 : 1) со спиртами. При этом выяснилось, что низшие сульфиды фосфора могут служить для получения не только веществ типа $(RO)_2PSSH$, как это было установлено Пищимукой для сульфида P_4S_{10} и ныне широко используется в препаративных целях, но и для разнообразных других тиофосфорорганических соединений, в том числе и трехвалентного фосфора.

Гептасульфид P_4S_7 реагирует с низшими спиртами на холоду, с высшими — при нагревании. При этом образуется смесь жидких продуктов реакции и выделяется сероводород с примесью фосфористого водорода. Жидкие продукты реакции P_4S_7 с этиловым, пропиловым и н.бутиловым спиртами при расфракционировке распадаются на три четко отграниченные фракции. Высшая фракция представляет собой эфир дитиофосфорной кислоты и взятого спирта, состава $(RO)_2(RS)PS$. Средняя фракция соответствует по составу давно известным кислым эфирам дитиофосфорной кислоты $(RO)_2PSSH$ и, наконец, низшая фракция — кислым эфирам тиофосфористой кислоты $(RO)_2PSH$.

Несколько иначе протекает реакция сульфида P_4S_7 с метиловым спиртом. Здесь образуются только два продукта реакции — эфир дитиофосфорной кислоты $(CH_3O)_2(CH_3S)PS$ и кислый эфир тиофосфористой кислоты $(CH_3O)_2PSH$.

Образование смеси трех веществ $(RO)_2PSH$, $(RO)_2PSSH$ и $(RO)_2(RS)PS$ при реакции сульфида P_4S_7 со спиртами одновременно с выделением сероводорода, небольшого количества фосфористого водорода и фосфора

свидетельствует о сложном течении реакции, а возможно, и о нескольких, параллельно протекающих реакциях. Здесь можно напомнить, что и гидролиз сульфида P_4S_7 протекает сложно [2].

Полные эфиры монотиофосфористой кислоты были получены Арбузовым и Никаноровым [3]. Кислые эфиры типа $(RO)_2PSH$ получены нами впервые. Ниже в табл. 1 приводятся свойства этих эфиров.

Таблица 1

Формула	т. кип. в °C/p в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR*		Выход** в %
				найдено	вычислено	
$(CH_3O)_2$ PSH	52—53,5/16,5	1,1892	1,4768	29,93	29,78	5,8
$(C_2H_5O)_2$ PSH	67,5—68,5/12	1,0828	1,4597	38,91	39,02	14,5
(н. $C_3H_7O)_2$ PSH	62—63/3	1,0290	1,4581	48,27	48,26	19,0
(изо-$C_3H_7O)_2$ PSH . . .	49—50/3	1,0135	1,4541	48,64	48,26	21,8
(н. $C_4H_9O)_2$ PSH	89—90/4	0,9974	1,4583	57,48	57,50	20,8

* Вычисление *MR* проводилось для формулы $(RO)_2P(=S)H$ по константам, выведенным одним из нас [4]; для серы атомная рефракция принималась, как для тиокетонов, равной 9,70.

** Молярный процент фосфора, содержащегося в P_4S_7 и превратившегося в $(RO)_2PSH$.

Диалкилтиофосфиты — бесцветные легко подвижные жидкости с характерным запахом. Они растворяются в органических растворителях и в водном спирте, образуя нейтральные на лакмус растворы. В воде нерастворимы; гидролизуются кислотами и щелочами и бурно окисляются азотной кислотой. Содержание трехвалентного фосфора в них определяется количественно при щелочном гидролизе и последующей обработке при нагревании: сначала соляной кислотой для удаления сероводорода, а затем — сулемой. Диалкилтиофосфиты реагируют с натрием с выделением водорода.

Строение второго продукта реакции гептасульфида фосфора со спиртами по данным анализа, титрования и криоскопического определения молекулярного веса соответствует формуле $(RO)_2P(=S)SH$. Вещества такого строения известны уже более 90 лет. Все исследователи, их получавшие, описали их как неперегоняющиеся сиропы и охарактеризовали и анализировали их соли. Естественно было предположить, что наши хорошо перегоняющиеся в вакууме эфиры изомерны известным диалкилтиофосфатам. Оказалось, что наши эфиры $(RO)_2PSSH$ по химическим свойствам тождественны описанным эфирам дитиофосфорной кислоты. Свинцовая соль, приготовленная из нашего диэтилдитиофосфата, оказалась тождественной с известной свинцовой солью $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb$, приготовленной, по Мастину с сотрудниками [6], по схеме:

$$(C_2H_5O)_2PSCl + KSH \rightarrow (C_2H_5O)_2PSSK + HCl.$$

$$2(C_2H_5O)_2PSSK + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow [(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb + 2CH_3COOK.$$

Обе соли и простой в смешанной пробе плавились при 74,5—75,5° и 75—76°. Следовательно, полученным нами диалкилдитиоэфирам отвечает

формула $(RO)_2PSSH$; мы впервые получили эти вещества в чистом виде. В табл. 2 приведены константы полученных эфиров.

Таблица 2

Формула	Т. кип. в °C/p в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR*		Выход в %
				найдено	вычислено	
$(C_2H_5O)_2PSSH$	97—98/12	1,1650	1,5105	47,68	47,58	15,4
(н. $C_3H_7O)_2PSSH$	85—86/3	1,1040	1,4987	56,88	56,82	6,5
(изо-$C_3H_7O)_2PSSH$ . . .	70,5—71,5/3	1,0913	1,4920	56,89	56,82	25,4

* $AR_{S=} = 9,70$; $AR_{S-} = 9,34$.

Диалкилдитиофосфаты — легко подвижные бесцветные жидкости, сильно преломляющие свет и пахнущие сероводородом. Они растворяются в органических растворителях и в водных щелочах. В водной и спиртовой среде титруются как сильные кислоты.

Полный этиловый эфир дитиофосфорной кислоты $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$ был синтезирован Пищимукой [1], который получил его двумя путями:

а) $(C_2H_5S)PSCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5S)PS(OC_2H_5)_2 + 2HCl$.

б) $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb + 2C_2H_5J \rightarrow 2(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5) + PbJ_2$.

Выделенный нами в виде высшей фракции из реакции P_4S_7 с этиловым спиртом триэтилдитиофосфат по константам соответствовал веществу Пищимуки. Кроме того, мы приготовили этот же эфир по реакции (б). Ниже, в табл. 3 приведены константы дитиоэфира $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$, приготовленного разными способами.

Таблица 3

Способ получения	Автор	Т. кип. в °C/p в мм	d	n_D^{20}
$P_4S_7 + C_2H_5OH$ . . .	Настоящая работа	115—115,5/10	d_4^{20} 1,1168 d_4^{1} 1,1383	1,5013
$P_4S_{10} + C_2H_5OH$ через Pb-соль + C_2H_5J . .	То же	116—117/12	d_4^{20} 1,1156	1,5034
То же	Пищимука	128/20	d_0^{0} 1,1340	—

Для окончательного доказательства тождественности дитиоэфира, полученного обоими методами, были приготовлены комплексные соли с иодной ртутью состава $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)\cdot 2HgJ_2$. Они плавились обе при 85—86° в простой и смешанной пробе.

В табл. 4 приведены триалкилдитиофосфаты, выделенные из реакции сульфида P_4S_7 со спиртами.

При реакции гексасульфида фосфора P_4S_6* с метиловым, этиловым и пропиловым спиртами были получены два ряда продуктов: диалкил-

* До сих пор остается не вполне выясненным, существует ли сульфид фосфора P_4S_6; так, Жиран [8] считает, что этот сульфид является индивидуальным веществом, однако, Май [9] выделил из сплава фосфора и серы, соответствующего составу P_4S_6, длительной кристаллизацией сульфид фосфора P_4S_7. Перперт и Браун [10] на основании литературных данных не считают сульфид фосфора P_4S_6 индивидуальным веществом.

Таблица 4

Формула	Т. кип. в °C/p в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Парахор		MR*		Вых. в %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$(CH_3O)_2PS(SCH_3)$ . . .	101—101,5/16,5	1,2415	1,5292	343,7	341,8	42,74	42,74	42,
$(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$ . .	115—115,5/10	1,1168	1,5013	460,4	457,8	56,65	56,60	11,
(н.$C_3H_7O)_2PS(SC_3H_7)$.	115—116/3	1,0561	1,4955	565,6	576	70,75	70,46	6,2
(изо-$C_3H_7O)_2PS(SC_3H_7)$	91—92/3	1,0351	1,4843	—	—	70,80	70,46	3,1
(н.$C_4H_9O)_2PS(SC_4H_9)$.	148—149/4	1,0159	1,4859	—	—	84,20	84,32	9,5

* При расчете *MR* принималось для серы $AR_{S=} = 9,70$ и $AR_{-S-} = 8,84$.

тиофосфиты $(RO)_2PSH$ и триалкилдитиофосфаты $(RO)_2PS(SR)$; кислы эфиров $(RO)_2PSSH$ не оказалось вовсе. С изопропиловым же спирто гексасульфид фосфора P_4S_6 дает тоже два продукта: (изо-$C_3H_7O)_2PSH$ и (изо-$C_3H_7O)_2PSSH$. В этом случае не оказалось триизопропилдитиофос фата. Пентасульфид фосфора P_4S_5 дал с этиловым спиртом два продукта $(C_2H_5O)_2PSH$ и $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$. Такие же результаты получены со сплавом фосфора и серы, отвечающим составу P_4S_4. Однако выход здесь значительно ниже, чем с P_4S_7 или P_4S_6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция спиртов с сульфидами фосфора

Реакция сульфидов фосфора со спиртами проводилась в колбе с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Низшие спирты начинают реагировать на холоду. Во всех случаях реакция завершалась при нагревании на водяной бане. Затем реакционная смесь фильтровалась, от фильтрата отгонялся избыток спирта, а остаток 3—4 раза расфракционировался в вакууме в токе сухой двуокиси углерода. Необходимые сульфиды фосфора готовились обычным способом — прямым сплавлением серы и красного фосфора в железном тигле [8].

Реакция P_4S_7 с метиловым спиртом. Взяты 52,2 г сульфида фосфора P_4S_7 и 57,6 г абсолютного метилового спирта. После трех разгонок получены фракции при 16,5 мм:

Фр. I. Т. кип. 53—53,5°, 4,3 г; d_4^{20} 1,1892; n_D^{20} 1,4768

Найдено %: C 19,17; 19,24; H 5,43; 5,39; P 24,52; 24,42; *MR* 29,93
$C_2H_7O_2PS$. Вычислено %: C 19,05; H 5,55; P 24,60; *MR* 29,78

Фр. II. Т. кип. 53,5—101°, 3,7 г; смесь
Фр. III. Т. кип. 101—101,5°, 43,0 г; d_4^{20} 1,2415; n_D^{20} 1,5292; σ_{20} 37,88 дин/см

Найдено %: C 21,07; 20,78; H 5,13; 5,38; P; 17,90; 18,22; *MR* 42,74; P 343,7
$C_3H_9O_2PS_2$. Вычислено %: C 20,93; H 5,22; P 18,04; *MR* 42,74; P 342,0

Реакция P_4S_6 с метиловым спиртом. Взято 47,4 г сульфида фосфора P_4S_6 и 60,4 г абсолютного метилового спирта.

После двух разгонок при 8 мм получены фракции:

Фр. I. Т. кип. 44—45°, 5,1 г; n_D^{20} 1,4765; $(CH_3O)_2PSH$
Фр. II. Т. кип. 45—86°, 2,1 г; смесь
Фр. III. Т. кип. 86—87°, 19,7 г; n_D^{20} 1,5272; $(CH_3O)_2PS(SCH_3)$

Реакция P_4S_7 с этиловым спиртом. Взято 58 г сульфида фосфора P_4S_7 и 80 г абсолютного этилового спирта. После четырех перегонок получены фракции:

Фр. I. Т. кип. 67,5—68,5° при 12 мм, 15,25 г; n_D^{20} 1,4597; d_4^{20} 1,0828 (ср. опыт с P_4S_6); $(C_2H_5O)_2PSH$

Фр. II. Т. кип. 68,5—97° при 12 мм, 2,0 г; смесь

Фр. III. Т. кип. 97—98° при 12 мм, 19,1 г; n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,1650; σ_{20} 31,70 дин/см

Найдено %: С 25,83; 25,97; Н 6,10; 6,12; Р 16,53; 16,69; *MR* 47,68; Р 378,8; *MB* (криоск. в бензоле) 182,7

$C_4H_{11}O_2PS_2$. Вычислено %: С 25,84; Н 5,91; Р 16,67; *MR* 47,58; Р 379,8 *MB* 186

Фр. IV. Т. кип. 98—115° при 12—10 мм, 5,73 г; смесь

Фр. V. Т. кип. 115—115,5° при 10 мм, 15,8 г; n_D^{20} 1,5013; d_4^{20} 1,1168 (со. опыт с P_4S_6) — $(C_2H_5O)_2(C_2H_5S)PS$

Диэтилдитиофосфат свинца получен из 1,86 г диэтилдитиофосфата и 1,64 г ацетата свинца в нейтрализованном водном растворе. После перекристаллизации из спирта получено 2,0 г белой мелкокристаллической соли. Т. пл. 75—76°.

Найдено %: С 16,68; 16,59; Н 3,75; 3,50
$C_8H_{20}O_4P_2S_4Pb$. Вычислено %: С 16,63; Н 3,46

Та же соль была приготовлена по Мастину с сотрудниками [6]: 6,6 г диэтилтиохлорфосфата $(C_2H_5O)_2PSCl$, полученного по прописи Флетчера с сотрудниками [7] (т. кип. 90,5—91,5° при 19 мм; n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 1,1899), прибавлены по каплям к спиртовому раствору сульфгидрата калия (из 3,5 г КОН). Смесь нагревалась на водяной бане 2 час., осадок отфильтровывался, фильтрат упаривался. Свинцовая соль осаждалась прибавлением ацетата свинца и перекристаллизовывалась. Получено 1,8 г бесцветной мелкокристаллической соли с т. пл. 74,5—75,5°. Литературные данные [6]: т. пл. 74°; [7] т. пл. 74°. Смешанная проба депрессии температуры плавления не дала.

Этилирование диэтилдитиофосфата свинца. (по методике Пищимуки). 10 г свинцовой соли диэтилового эфира дитиофосфорной кислоты, полученной из опыта с P_4S_7, нагревались с 5,6 г иодистого этила на водяной бане 1,5 часа. По охлаждении иодистый свинец был отфильтрован; фильтрат разгонялся. Получено 6,1 г (82,3 %) триэтилдитиофосфата с т. кип. 116—117° при 12 мм; n_D^{20} 1,5034; d_4^{20} 1,1156.

Ртутный комплекс триэтилдитиофосфата
$(C_2H_5H)_2PS(SC_2H_5)\cdot 2HgJ_2$

а) Из тиоэфира, полученного в опыте с P_4S_7. 10,7 г триэтилдитиофосфата нагревались в толстостенной пробирке на масляной бане с 45,4 г иодной ртути до 95—110° в течение 1 часа 20 мин. Продукт перекристаллизован из спирта. Получено 39,0 г с т. пл. 79—82°. После второй кристаллизации т. пл. 85—86°.

б) Из тиоэфира, полученного этилированием диэтилдитиофосфата свинца. Точно так же: т. пл. 85—86°; т. пл. смешанной пробы 85—86°; Пищимука приводит т. пл. 86°.

Реакция P_4S_6 с этиловым спиртом. Взято 50,8 г сульфида фосфора P_4S_6 и 69 г абсолютного этилового спирта. После трех разгонок получены фракции:

Фр. I. Т. кип. 63—65,5° при 11 мм, 2,5 г
Фр. II. Т. кип. 65,5—66,5° при 11 мм, 26,3 г; n_D^{20} 1,4592; d_4^{20} 1,0825

Найдено %: C 31,35; 31,18; H 7,13; 7,30; S 20,55; 20,45;
P 20,35; 20,35; *MR* 38,91
$C_4H_{11}O_2PS$. Вычислено %: C 31,17; H 7,07; S 20,78; P 20,13; *MR* 39,02

Фр. III. Т. кип. 66,5—110° при 11—9 мм 2,5 г; смесь
Фр. IV. Т. кип. 110—111° при 9 мм, 20,1 г; n_D^{20} 1,5015; d_4^{20} 1,1165;
d_4^1 1,1383; σ_{20} 33,09 дин/см

Найдено %: C 33,78; 34,00; H 7,17; 7,30; S 29,85; 30,09;
P 14,69; 14,37; *MR* 56,65; P 460,4;
M (криоскопически в бензоле) 209,9
$C_6H_{15}O_2PS_2$. Вычислено %: C 33,64; H 7,01; S 29,95; P 14,49;
M 56,60; P 459,0; *M* 214

Количественное определение трехвалентного фосфора во фракции II — $(C_2H_5O)_2PSH$. Навеска диэтилтиофосфита растворялась в 20 мл 0,1 *N* NaOH, и раствор нагревался в колбе Кьельдаля в токе CO_2 в течение 10 час. Затем он подкислялся 0,1 *N* HCl и кипятился в токе CO_2 до полного удаления сероводорода, после чего фосфористая кислота окислялась сулемой обычным образом. Каломель отфильтровывалась, промывалась и высушивалась при 105°

Найдено %: P: 20,25; 20,17
$C_4H_{11}O_2PS$. Вычислено %: P 20,13

Реакция P_4S_5 с этиловым спиртом. Взято 28,4 г сульфида фосфора P_4S_5 и 46,0 г абсолютного спирта. Нагревание 10 час. По окончании отфильтрован твердый остаток 7,4 г. После трех разгонок при 9,5 мм получены фракции:

Фр. I. Т. кип. 59,5—61°, 0,9 г
Фр. II Т. кип. 61—61,5°, 8,3 г; n_D^{20} 1,4589; d_4^{20} 1,0805

Найдено *MR* 38,96; Вычислено *MR* 39,02 $(C_2H_5O)_2PSH$

Фр. III. 61,5—105°, 3,4 г; смесь
Фр. IV. 105—105,5°, 9,3 г; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,1157.

Найдено *MR* 56,60; Вычислено *MR* 56,60 $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$

Реакция сплава фосфора и серы атомного состава 1:1 с этиловым спиртом. Взято 49,8 г сплава фосфора и серы (1 : 1) и 80 г абсолютного этилового спирта. По окончании реакции остался большой твердый остаток: 17,3 г. После двух разгонок получены фракции при 11 мм:

Фр. I. Т. кип. 64—65,5°, 1,3 г
Фр. II. Т. кип. 65,5—66,5, 16,3 г; n_D^{20} 1,4592 $(C_2H_5O)_2PSH$
Фр. III. Т. кип. 66,5—112°, 7,0 г
Фр. IV. Т. кип. 112—112,5°, 19,3 г; n_D^{20} 1,5031 $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$

Реакция P_4S_7 с н. пропиловым спиртом. Взято 52,2 г сульфида фосфора P_4S_7 и 120 абсолютного н. пропилового спирта. После четырех разгонок в вакууме получены фракции при 3 мм:

Фр. I. Т. кип. 59—62°, 0,5 г
Фр. II. Т. кип. 62—63°, 20,8 г; n_D^{20} 1,4581; d_4^{20} 1,0290

Найдено %: P 17,12; 17,20; *MR* 48,27
$C_6H_{15}O_2PS$. Вычислено %: P 17,03; *MR* 48,26

Фр. III. Т. кип. 63—85°, 4,6 г; смесь
Фр. IV. Т. кип. 85—86°, 8,3 г. n_D^{20} 1,4987; d_4^{20} 1,1040

Найдено %; P 14,37; 14,45; *MR* 56,88
$C_6H_{15}O_2PS_2$. Вычислено %: P 14,49; *MR* 56,82

Фр. V. Т. кип. 86—115°, 3,7 г; смесь
Фр. VI. Т. кип. 115—116°, 11,0 г; n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 1,0561; σ_{20} 29,91 дин/см

Найдено %: P 12,02; 12,21; *MR* 70,75; P 565,6
$C_9H_{21}O_2PS_2$. Вычислено %: P 12,11; *MR* 70,46; P 576,0

Реакция P_4S_6 с н. пропиловым спиртом. Взято 47,4 г сульфида фосфора P_4S_6 и 108 г абсолютного н. пропилового спирта. После трех разгонок в вакууме получены фракции при 4 мм:

Фр. I. Т. кип. 74,5—75,5°, 30,2 г; n_D^{20} 1,4581; d_4^{20} 1,0290

Найдено *MR* 48,27
$C_6H_{15}O_2PS$. Вычислено *MR* 48,26

Фр. II. Т. кип. 75,5—123°, 6,0 г; смесь
Фр. III. Т. кип. 123—124°, 9,7 г; n_D^{20} 1,4952; d_4^{20} 1,0561

Найдено *MR* 70,71
$C_9H_{21}O_2PS_2$. Вычислено *MR* 70,46

Реакция P_4S_7 с изопропиловым спиртом. Взято 52,2 г сульфида фосфора P_4S_7 и 120 г абсолютного изопропилового спирта. После четырех разгонок в вакууме получены фракции при 3 мм:

Фр. I. Т. кип. 48—49°, 0,5 г
Фр. II. Т. кип. 49—50°, 23,8 г; n_D^{20} 1,4541; d_4^{20} 1,0135

Найдено %: P 17,10; 17,13; S 17,55; 17,55; *MR* 48,64
$C_6H_{15}O_2PS$. Вычислено %: P 17,03; S 17,58; *MR* 48,26

Фр. III. Т. кип. 50—70,5 3,8 г; смесь
Фр. IV. Т. кип. 70,5—71,5°, 32,6 г; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,0913

Найдено %: P 14,40; 14,46; S 29,62; 29,35; *MR* 56,89
$C_6H_{15}O_2PS_2$. Вычислено %: P 14,49; S 29,91; *MR* 56,82

Фр. V. Т. кип. 71,5—91°, 3,7 г; смесь
Фр. VI. Т. кип. 91—92°, 4,7 г; n_D^{20} 1,4843; d_4^{20} 1,0351

Найдено %: S 24,95; 25,17
$C_9H_{21}O_2PS_2$ Вычислено %: S 25,00

Реакция P_4S_6 с изопропиловым спиртом. Взято 47,4 г сульфида фосфора P_4S_6 и 108 г абсолютного изопропилового спирта. После трех разгонок получены фракции:

Фр. I. Т. кип. 47—48° при 3 мм, 26,0 г; n_D^{20} 1,4533; d_4^{20} 1,0132 (изо-$C_3H_7O)_2PSH$
Фр. II. Т. кип. 48—96° при 3—7 мм, 5,5 г; смесь
Фр. III. Т. кип. 96—97° при 7 мм, 4,0 г; n_D^{20} 1,4936; d_4^{20} 1,0921 (изо-$C_3H_7O)_2PSSH$

Реакция P_4S_7 с н. бутиловым спиртом. Взято 52,2 г сульфида фосфора P_4S_7 и 133,2 г абсолютного бутилового спирта. При разгонке в вакууме получены фракции при 4 мм:

Фр. I. Т. кип. 101—105°, 29,0 г
Фр. II. Т. кип. 105—110°, 20,5 (с разложением)

Далее разложение усилилось. В колбе осталось 57 г ярко желтого сиропа. Он обрабатывался отдельно. Перегнавшиеся фракции были разогнаны три раза при 4 мм; получено:

Фр. I Т. кип. 89—90°, 26,2 г; n_D^{20} 1,4583; d_4^{20} 0,9974

Найдено %: P 14,62; 14,53; *MR* 57,48
$C_8H_{19}O_2PS$. Вычислено %: P 14,76; *MR* 57,50

Фр. II. Т. кип. 90—148°, 4,3 г; смесь
Фр. III. Т. кип. 148–149°, 13,4 г; n_D^{20} 1,4859; d_4^{20} 1,0159

Найдено %: P 10,52; 10,50; *MR* 84,20
$C_{12}H_{27}O_2PS_2$. Вычислено %: P 10,40; *MR* 84,32

Сиропообразный неперегоняющийся остаток был обработан небольшим избытком 0,1 NaOH, водный раствор отделен от масла и проэкстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки соединены с масляным слоем и высушены над хлористым кальцием. Из них выделено еще 3,6 г трибутилдитиофосфата с т. кип. 148—149° при 4 мм; n_D^{20} 1,4863.

Водный слой упарен на водяной бане и смешан с избытком раствора сулемы. Выпавший осадок трижды перекристаллизован из спирта. Получено 4,9 г дибутилдитиофосфата ртути с т. пл. 60—61°. Эта же соль была приготовлена по способу, описанному Мастиным с сотрудниками [7]. Т. пл. 60—61°. Т. пл. смешанной пробы 60—60,5°.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция сульфидов фосфора P_4S_7, P_4S_6 и P_4S_5 со спиртами.

2. Показано, что при действии этилового, пропилового и бутилового спиртов на сульфид P_4S_7 образуются три типа веществ: $(RO)_2PSH$, $(RO)_2PSSH$ и $(RO)_2(RS)PS$.

3. При действии сульфида P_4S_7 на метиловый спирт образуются вещества: $(CH_3O)_2PSH$ и $(CH_3O)_2(CH_3S)PS$.

4. При действии сульфида P_4S_6 на спирты образуются вещества типа $(RO)_2PSH$ и $(RO)_2(RS)PS$. Лишь с изопропиловым спиртом сульфид P_4S_6 образует вещества: (изо-$C_3H_7O)_2PSH$ и (изо-$C_3H_7O)_2PSSH$.

5. Реакция сульфида P_4S_5 со спиртами, а также сплава фосфора и серы в атомном отношении 1 : 1 приводит к тем же веществам, что и P_4S_6, но с худшим выходом.

6. Впервые получены в чистом виде диалкилдитиофосфаты $(RO)_2PSSH$. Показано, что они являются перегоняющимися в вакууме жидкостями.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
13. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Пищимука, ЖРФ-ХО 44, 1406 (1912); Укр. хим. ж. 1, 87 (1927).
2. W. D. Treadwell, Ch. Beeli, Helv. Chim. Acta 18, 1161 (1935).
3. А. Е. Арбузов и К. А. Никаноров, ДАН 12, № 1, 75 (1948).
4. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 219 (1948).
5. P. Nylen, Studien über organische Phosphorverbindungen, Дисс., Uppsala, 1930.

6. J. W. Mastin, G. R. Norman a. E. A. Weilmeunster, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1662 (1945).
7. J. H. Fletcher, J. C. Hamilton, J. Hechenbleikner, E. J. Hoegberg, B. J. Sertle, J. J. Cassaday, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3943 (1948).
8. M. H. Giran, C. r. **142**, 398 (1906).
9. J. Mai, Lieb. Ann. **265**, 192 (1891).
0. J. Pernert, J. H. Brown, Chem. Eng. News **27**, 2143—2145 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Г. Т. ПИЛЮГИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 3. КАРБОЦИАНИНЫ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ N-АРИЛХИНАЛЬДИНА И ИНДОЛЕНИНА

Известно, что цианины несимметричного строения стали изучаться сравнительно недавно и имеется относительно малое количество их исследований. Это объясняется главным образом тем, что молекулы красителей несимметричного строения несравненно труднее синтезировать, а потому они и менее доступны. Такое положение не дало возможности изучить их так детально, как красители симметричного строения, которые, как сенсибилизаторы бромосеребряной фотоэмульсии, заняли исключительное место среди других классов красителей. Ввиду изложенного цианины несимметричного строения представляют весьма интересный материал как с теоретической, так и с практической стороны.

Цианиновые красители несимметричного строения, содержащие хинолиновое кольцо с арильными радикалами у азота, еще совершенно неизвестны в химии и описываются нами впервые [1]. При изучении строения указанных красителей представляется интересным выяснить влияние на окраску соединения того или иного гетероциклического основания или заместителя, введенного в различные положения молекулы красителя. Кроме того, представляется возможным путем сравнения влияний различных факторов установить более тесную связь отдельных структурных группировок молекулы между собой и т. д.

В данном сообщении рассматриваются несимметричные цианины, образованные из N-арилхинолиниевых четвертичных солей и промежуточного продукта-иодметилата 2-β-анилиновинил-3,3-диметилиндоленина [2]:

$$\text{[N-фенилхинальдиний]}\overset{+}{}-CH_3\;\overline{ClO_4} + \text{[1,3,3-триметилиндоленин]}\overset{+}{}-CH=CH-N(COCH_3)-C_6H_5\;\overline{J} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{[N-фенилхинолиний]}\overset{+}{}-CH=CH-CH=\text{[1,3,3-триметилиндолин]}\;\overline{ClO_4} + HJ + C_6H_5NHCOCH_3.$$

Таблица

№ по пор.	Формулы красителей (I)	Формулы красителей (II)	Максимум абсорбции в mμ: симметричный из (I)	симметричный из (II)	несимметричный из $\frac{(I+II)}{2}$	несимметричный (найдено)	Смещение от аддитивности: гипохромное	батохромное
1	+, N, —CH=CH—CH=, $\overline{Cl}O_4$	CH_3, CH_3—, N, CH_3	614	545	579,5	572	7,5	—
2	H_3C—, +, N, —CH=CH—CH—, $\overline{Cl}O_4$	CH_3, CH_3—, N, CH_3	620	545	582,5	578	4,5	—
3	H_3C—, +, N, —CH=CH—CH=, $\overline{Cl}O_4$, CH_3	CH_3, CH_3—, N, CH_3	622	545	583,5	572	11,5	—
4	H_3C—, +, N, —CH=CH—CH=, $\overline{Cl}O_4$	CH_3, CH_3—, N, CH_3	625	545	585	580	5	—

Таблица (продолжение)

№ по пор.	Формулы красителей (I)	(II)	Максимум абсорбции в mμ: симметричный из (I)	симметричный из (II)	несимметричный из $\frac{(I-II)}{2}$	несимметричный (найдено)	Смещение от аддитивности: гипохромное	батохромное
5	(N-фенил, $\overset{+}{N}$) —CH=CH—CH= $\overline{Cl}O_4$	CH_3, CH_3—, N—CH_3	645	545	595	580	15	—
6	(N-толил, —CH_3, $\overset{+}{N}$) —CH=CH—CH= $\overline{Cl}O_4$	CH_3, CH_3—, N—CH_3	642	545	543,5	585	8,5	—
7	(N-нафтил, $\overset{+}{N}$) —CH=CH—CH= $\overline{Cl}O_4$	CH_3, CH_3—, N—CH_3	618	545	581,5	574	7,5	—

Таблица (продолжение)

Формулы красителей (I) (II)	Максимум абсорбции в $m\mu$				Смещение от аддитивности	
	симметричный из (I)	симметричный из (II)	несимметричный из $\frac{(I+II)}{2}$	несимметричный (найдено)	гипсохромное	батохромное
CH_3; CH_3—; + —CH=CH—CH=; N; $\overline{ClO_4}$; N; CH_3; —CH_3	644	545	594,5	580	14,5	—
CH_3; CH_3—; + —CH=CH—CH=; N; $\overline{J}$; N; CH_3	654	545	599,5	585	14,5	—

Полученные N-арилхиноиндоцианины приводятся в таблице, в которой для сравнения показаны максимумы абсорбции соответственных симметричных красителей.

Наличие арильных групп у гетероатома азота хинолина дало незначительное батохромное смещение максимума абсорбции несимметричного красителя сравнительно с алкильными. Это, несомненно, сказалось на значительно меньшем гипсохромном смещении максимума поглощения несимметричного красителя от аддитивной величины максимума соответственных симметричных красителей. Так, например, краситель, образованный из четвертичной соли иодэтилата хинальдина и промежуточного продукта индоленина, имеет максимум абсорбции 559,5 $m\mu$, а гипсохромное смещение максимума от аддитивности составляет здесь 15,0 $m\mu$, в то

время как подобный же краситель с фенильной группой имеет максимум абсорбции 572 mμ, а гипсохромное смещение от аддитивной величины здесь составляет 7,5 mμ.

При сравнении приведенных красителей между собой, взяв за основу краситель с фенильной группой у гетероатома азота (№ 1), замечаем следующее взаимное влияние различных структурных группировок. Введение в 6-положение метильной группы влечет батохромное смещение максимума на 6 mμ (№ 2), в то время как наличие ее у N-*p*-толильного производного не оказывает на смещение максимума никакого влияния (№ 3). При наличии метильной группы в 6-положении и фениленовой у азота гетероатома (№ 4) замечается батохромное смещение максимума абсорбции на 8 mμ. Фениленовая группа в 5,6-положении хинолинового ядра (№ 5) вызывает батохромное смещение максимума абсорбции на 8 mμ, а наличие ее в 7,8-положении дает смещение на 13 mμ (№ 6). Одновременное присутствие фениленовой группы в 5,6-положении хинолинового ядра у заместителя при гетероатоме азота дает смещение максимума абсорбции на 13 mμ (№ 9). Интересно отметить, что присутствие фениленовой группировки у заместителя гетероатома азота оказывает очень малое влияние — 2 mμ (№ 7). Это положение замечалось также у красителей симметричного строения [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(1-Фенилхинолин - 2) - (1,3,3-триметилиндоленин- 2) - триметинцианинперхлорат. 0,4 г промежуточного продукта индоленина (1 моль) и 0,34 г перхлоратфенилхинальдина (1 моль + 20 % избытка) нагревались в 2 мл пиридина в течение 30 мин. при слабом кипении. Краситель осаждался из пиридинового раствора небольшим количеством спирта, фильтровался, промывался водой, спиртом и эфиром. Краситель перекристаллизовывался из спирта и имел вид пластинок с зеленым металлическим блеском, с т. пл. 180° (с разложением). Выход 43 % от теории. Максимум абсорбции в растворе этилового спирта 572 mμ.

Найдено %: Cl 6,94
$C_{29}H_{27}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 7,05

(1-Фенил-6-метилхинолин-2) - (1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат. 0,2 г четвертичной соли 1-фенил-6-метилхинальдинперхлората растворялись в 2 мл пиридина, куда добавлялось 0,18 г промежуточного продукта индоленина. Вся смесь нагревалась в течение 30 мин. при кипении с добавлением нескольких капель уксусного ангидрида. По охлаждении краситель осаждался эфиром, фильтровался, промывался спиртом и эфиром. После перекристаллизации краситель представлял темнокрасный кристаллический порошок с т. пл. 215°. Выход 0,12 г, или 44 % от теории. Максимум абсорбции 578 mμ.

Найдено %: Cl 6,61
$C_{30}H_{29}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,87

(1-*p*-Толил-6-метилхинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат. 0,25 г четвертичной соли (1,2 моля), 0,25 г промежуточного продукта индоленина (1 моль) и 2 мл пиридина помещались в колбочку с обратным холодильником и нагревались в течение 30 мин. при кипении и взбалтывании. По охлаждении краситель осаждался эфиром и выпавший порошкообразный продукт растворялся в нескольких миллилитрах спирта. К полученному спиртовому раствору красителя приливался равный объем насыщенного раствора перхлората калия. Полученный мелкокристаллический порошок красителя перекристаллизовывался из спир-

оводной смеси. После перекристаллизации светлозеленые кристаллы лавились при 215—218° (с разложением). Выход 27 % от теории. Максиум абсорбции — 572 mμ.

Найдено %: Cl 6,32
$C_{31}H_{31}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,69

(1-α-Нафтил-6-метилхинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-тримеинцианинперхлорат. 0,3 г 1-α-нафтил-6-метилхинальдиниодида, 0,26 г ромежуточного продукта индоленина, 2 мл пиридина нагревались при ипении массы в течение одного часа. Во время конденсации было доавлено несколько капель уксусного ангидрида. По охлаждении содержиюе обрабатывалось эфиром, после чего растворялось в 2 мл спирта, доавлялось 2 мл насыщенного раствора перхлората калия и нагревалось о кипения; после этого масса оставлялась охлаждаться, из которой на торой день выпали кристаллы фиолетового цвета с металлическим блеком. Спиртовый раствор красителя имеет фиолетовый цвет. Т. пл. 252° с разложением). Выход 0,13 г, или 43 % от теории. Максимум абсорбции 80 mμ.

Найдено %: Cl 6,41
$C_{34}H_{31}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,26

(1-Фенил-5,6-бензохинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат. Смесь, состоящая из 0,2 г 2-β-ацетанилиновинилтриетилиндолениниодида, 0,22 г четвертичной соли бензохинальдинперхлората, 2 мл пиридина и нескольких капель укусусного ангидрида, агревалась при непрерывном взбалтывании и кипении массы в течение 0 мин. По охлаждении краситель осаждался прибавлением эфира, астворением полученного порошка в 2 мл спирта и прибавлением насыщенного раствора перхлорат калия. После перекристаллизации из спиртоводной смеси краситель в виде темнокристаллического порошка с металлическим блеском имел т. пл. 239° (с разложением). Спиртовый раствор красителя окрашен в сиреневый цвет. Выход 29 % от теории. Максимум поглощения 580 mμ.

Найдено %: Cl 6,16
$C_{33}H_{29}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,42

(1-*о*-Толил-7,8-бензохинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат. 0,15 г 2-β-ацетанилиновинилтриметилиндолениниодида, 0,25 г 1-*о*-толил-7,8-бензохинальдинперхлората и 3 мл пиридина с несколькими каплями уксусного ангидрида нагревались при кипении в течение одного часа. По охлаждении краситель осаждался эфиром, фильтровался, промывался водой, спиртом и эфиром. Мелкий кристаллический порошок красителя перекристаллизовывался из спиртоводной смеси и имел т. пл. 225° (с разложением). Спиртовый раствор окрашен в сиреневый цвет. Максимум абсорбции 585 mμ.

Найдено %: Cl 6,14
$C_{34}H_{31}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,26

(1-α-Нафтилхинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат. 0,2 г четвертичной соли α-нафтилхинальдинперхлората, 0,16 г иодметилат 2-β-ацетанилиновинилтриметилиндоленина и 2 мл пиридина с несколькими каплями уксусного ангидрида нагревались при кипении 45 мин. Краситель выделялся добавлением 5 мл эфира, выпавший осадок растворялся в 2 мл спирта, нагревался и к нему прибавлялось 2 мл насыщенного раствора перхлората калия и 5 мл воды, после чего смесь кипятилась 5 мин. Выпавший мелкокристаллический краситель фильтровался, промывался эфиром и перекристаллизовывался из спиртоводной смеси. Получено 0,1 г вещества, или 30% от теории; т. пл.

260° (с разложением). Краситель имел вид темносинего кристаллического порошка, спиртовый раствор которого окрашен в красно-малиновый цвет. Максимум абсорбции 574 mμ.

Найдено %: Cl 6,27
$C_{33}H_{29}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,42

(1-*о*-Толил-5,6-бензохинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат. Смесь из 0,2 г промежуточного продукта индоленина, 0,22 г четвертичной соли толилбензохинальдиниодида и 2 мл пиридина с добавкой нескольких капель уксусного ангидрида нагревалась при кипении 50 мин. По охлаждении краситель выделялся добавлением 5 мл эфира, растворением в спирте и новым переосаждением эфиром. Полученный краситель растворялся в спирте, нагревался до кипения и осаждался 2 мл насыщенного раствора перхлората калия. На следующий день выпавший краситель был отфильтрован, промыт спиртом и эфиром. После перекристаллизации из спиртоводной смеси краситель представлял темнофиолетовые кристаллы с металлическим блеском и т. пл. 225° (с разложением). Выход 0,065, или 26,8% от теории. Максимум абсорбции 580 mμ.

Найдено %: Cl 6,08
$C_{34}H_{31}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 6,26

(1-β-Нафтил-5,6-бензохинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианиниодид. 0,4 г промежуточного продукта индоленина (1 моль), 0,48 г четвертичной соли нафтилбензохинальдиниодида (1 моль + 20% избытка) и 2 мл пиридина нагревались при кипении 40 мин. с добавлением 0,5 мл уксусного ангидрида. Раствор быстро меняет свою фиолетовую окраску с красноватым оттенком в сиреневый цвет. По охлаждении краситель выделялся добавлением эфира в виде порошка. Отфильтрованный краситель перекристаллизовывался из спиртоводной смеси и представлял темносиние кристаллы с металлическим блеском и т. пл. 248—250°. Выход до перекристаллизации 0,21 г, или 37,5% от теории, а после перекристаллизации выход составлял 22% от теории. Максимум абсорбции 585 mμ.

Найдено %: J 20,38
$C_{37}H_{31}N_2J$. Вычислено %: J 20,15

ВЫВОДЫ

1. Получены новые карбоцианины несимметричного строения взаимодействием четвертичных солей, производных N-арилхинальдина с промежуточным продуктом индоленина.
2. Изучены свойства полученных карбоцианинов несимметричного строения.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
Черновицкий государственный университет

Поступило
1. XII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 353 (1952); Г. Т. Пилюгин, З. Я. Крайнер, ДАН 81, 4, 609 (1951).
2. T. Ogata, C. 1932, II, 711; Англ. пат. 344409 (J. C. J.) C. 1931, I, 3297; H. A. Piggot, E. H. Rodd, Ам. пат. 2071898.
3. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 512; 520 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

К. А. ЖУКОВА, М. С. КОНДАКОВА и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И НИКОТИНА

СООБЩЕНИЕ 3 [1]

Действием уксусного ангидрида на 5-бром-2-аминоникотин (I) Гольдфарбом и Кондаковой [2] был получен изомер этого соединения, которому, судя по тому, что в аналогичных условиях из 2-аминоникотина образуется 2-аминометаникотин, можно было приписать строение (II):

H_2C—CH_2; Br—(пиридин, NH_2, N)—HC—CH_2, N—CH_3

(I)

Br—(пиридин, NH_2, N)—$CH=CH-CH_2-CH_2-NHCH_3$

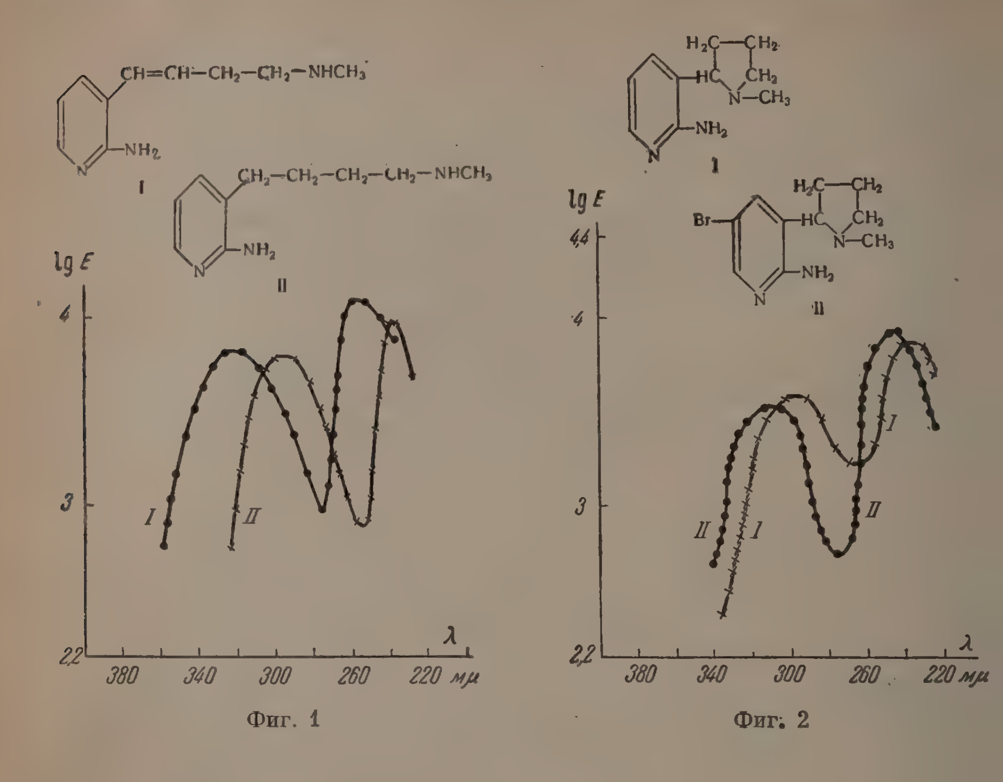
(II)

Процесс, следовательно, был истолкован в том смысле, что под воздействием уксусного ангидрида пирролидиновое кольцо молекулы (I) размыкается, причем возникает новая молекула с внециклической двойной связью, сопряженной с системой связей пиридинового кольца. Такого рода изменение степени ненасыщенности молекулы проявляется, в частности, в батохромном смещении спектра поглощения [3]; поэтому наблюдение подобного смещения при сравнении кривых поглощения 5-бром-2-аминоникотина и образующегося из него нового основания могло бы явиться подтверждением строения последнего, как 5-бром-2-аминометаникотина. Эти соображения побудили нас предпринять изучение спектров поглощения в ультрафиолете упомянутых и близких к ним по строению соединений. Позднее этот метод сравнения спектров оказалось целесообразным использовать также при решении некоторых вопросов, возникших в процессе исследования превращений 5-бром-2-аминометаникотина (II). Полученные нами данные сведены в табл. 1*. Кривые поглощения соединений, служивших в качестве основы для сравнения, изображены на фиг. 1 и 2.

1-й максимум полосы поглощения 2-аминометаникотина, строение которого, как соединения с внециклической двойной связью, сопряженной со связями пиридинового кольца, было установлено химическим путем [4], сдвинут в длинноволновую часть спектра по сравнению с соответствующим максимумом 2-аминоникотина, примерно на 25 $m\mu$. Кривая поглощения 2-амино-3-(δ-диметиламино-α-бутенил)-пиридина, который можно рассматривать как продукт метилирования 2-аминометаникотина, по положению и интенсивности максимумов поглощения (табл. 1) почти не отличается от кривой поглощения последнего основания. Такое совпа-

* Во всех случаях фотографировались спектры спиртовых (этанол) растворов оснований.

дение картин поглощения можно было ожидать, так как введение метильной группы, само по себе заметным образом не влияющее на спектр поглощения, в данном случае не влечет за собой и перераспределения связей.



Фиг. 1 Фиг. 2

Гидрирование 2-аминометаникотина приводит к 2-аминопиридину, замещенному в положении 3 сполна насыщенным остатком; в соответствии с этим и наблюдается (фиг. 1) смещение обеих полос поглощения в сторону коротких волн и почти полный возврат к кривой поглощения 2-аминопиридина или 2-аминоникотина.

Системы с еще большей, чем 2-аминометаникотин, степенью ненасыщенности, представлены 2-амино-3-(1-бутадиенил)-пиридином (фиг. 3). Максимумы полос поглощения этого основания лежат при 344 mμ (lg E 4,11) и, соответственно, при 270 mμ (lg E 4,16) и, следовательно, значительно смещены в красную часть спектра по сравнению с соответствующими максимумами 2-аминометаникотина. Из указанного основания при насыщении его двух двойных внекольцевых связей, сопряженных с системой связей пиридинового кольца, как и следовало ожидать, вновь (см. выше) образуется система (2-амино-3-бутилпиридин), спектрально неотличимая от α-аминопиридина или α-аминоникотина.

Из приведенных данных видно, что изменения в спектрах поглощения замещенных α-аминопиридина имеют тот же характер, что и в других системах, расположенных в порядке нарастания сопряженной ненасыщенности, именно, возникновение новой сопряженной двойной связи влечет за собой значительное смещение полос поглощения в сторону длинных волн. Такое же, как по направлению, так и по величине, смещение наблюдается при сравнении спектров 5-бром-2-аминоникотина и основания, образующегося из него в результате воздействия уксусного ангидрида (фиг. 4); этот факт может служить подтверждением ранее высказанной (l. c.) точки зрения относительно строения указанного основания, как 5-бром-2-аминометаникотина. 1-й максимум кривой поглощения

Таблица 1

Вещество	Формула	1-й максимум	lg*E*	2-й максимум	lg*E*
2-Аминоникотин	2-NH_2-3-[HC(CH_2CH_2)$N-CH_3$]-пиридин (H_2C-CH_2, HC, CH_2, $N-CH_3$, NH_2, N)	298	3,56	235	3,85
2-Амино-3-(δ-метиламино-α-бутенил)-пиридин (2-аминометаникотин)	$-CH{=}CHCH_2CH_2NHCH_3$; $-NH_2$; N	323	3,79	257	4,06
2-Амино-3-(δ-диметиламино-α-бутенил)-пиридин	$-CH{=}CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$; $-NH_2$; N	320	3,72	255	3,99
2-Амино-3-(δ-метиламинобутил)-пиридин (2-аминодигидрометаникотин)	$-CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$; $-NH_2$; N	298	3,78	240	3,96
2-Амино-3-(1-бутадиенил)-пиридин	$-CH{=}CH-CH{=}CH_2$; $-NH_2$; N	344	4,11	270	4,16
2-Амино-3-бутилпиридин	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $-NH_2$; N	296	3,62	238	3,8
5-Бром-2-аминоникотин	Br—; H_2C-CH_2, HC, CH_2, $N-CH_3$; $-NH_2$; N	310	3,52	245	3,92
5-Бром-2-амино-3-(δ-метиламино-α-бутенил)-пиридин (5-бром-2-аминометаникотин)	Br—; $-CH{=}CHCH_2CH_2NHCH_3$; $-NH_2$; N	335	3,71	255	3,92

Таблица 1 (продолжение)

Вещество	Формула	1-й максимум λmμ	lg E	2-й максимум λmμ	lg E
6-Бром-2-метиламинометил-1,2-дигидро-1,8-нафтиридин		336	3,66	238	3,98
6-Бром-2-метил-1,8-нафтиридин		324	4,12	—	—
1-Метил-2-[5-бром-2-аминопиридил (3)]-3,4-пирролин		315	3,82	247	4,2
1-Метил-2-[5-бром-2-оксипиридил (3)]-3,4-пирролин		318	3,66	238	3,98

последнего лежит при 335 mμ (lg E 3,71); таким образом, введение атома брома в положение 5 молекулы 2-аминометаникотина приводит к дальнейшему смещению полосы в длинноволновую часть, примерно на 12 mμ. Подобный эффект наблюдается и при замещении бромом атома водорода в положении 5 молекулы 2-аминоникотина (фиг. 2).

Кривые поглощения 5-бром-2-аминометаникотина и продукта его внутримолекулярного замыкания, сохраняющего в частично гидрированном кольце двойную связь, сопряженную с системой связей второго кольца,— 6-бром-2-метиламинометил-1,2-дигидро-1,8-нафтиридина, отличаются лишь положением 2-го максимума, но в других отношениях вполне идентичны (фиг. 5). В свете этого факта тем более примечательными являются данные изучения спектра поглощения 6-бром-2-метил-1,8-нафтиридина.

Кривая поглощения этого соединения с максимумом, сдвинутым по отношению к первому максимуму упомянутого дигидронафтиридина (фиг. 6) в ультрафиолетовую часть, обрывается примерно при 245 mμ; спектрально эти две системы явственно отличаются друг от друга. Явление, с которым мы здесь встречаемся, повидимому, связано с тем, что дегидрирование дигидронафтиридина приводит к образованию принципиально нового хромофора (1,8-нафтиридина) с новой системой связей.

Фиг. 3

Фиг. 4

В процессе изучения превращений 5-бром-2-аминометаникотина мы столкнулись с необходимостью сделать выбор между структурами *А* и *Б* для основания с т. пл. 127—129°, образующегося наряду с 6-бром-2-

Фиг. 5

Фиг. 6

метиламинометил-1,2-дигидро-1,8-нафтиридином при действии щелочи на 5-бром-2-амино-3-(γ-бром-δ-метиламино-α-бутенил)-пиридин:

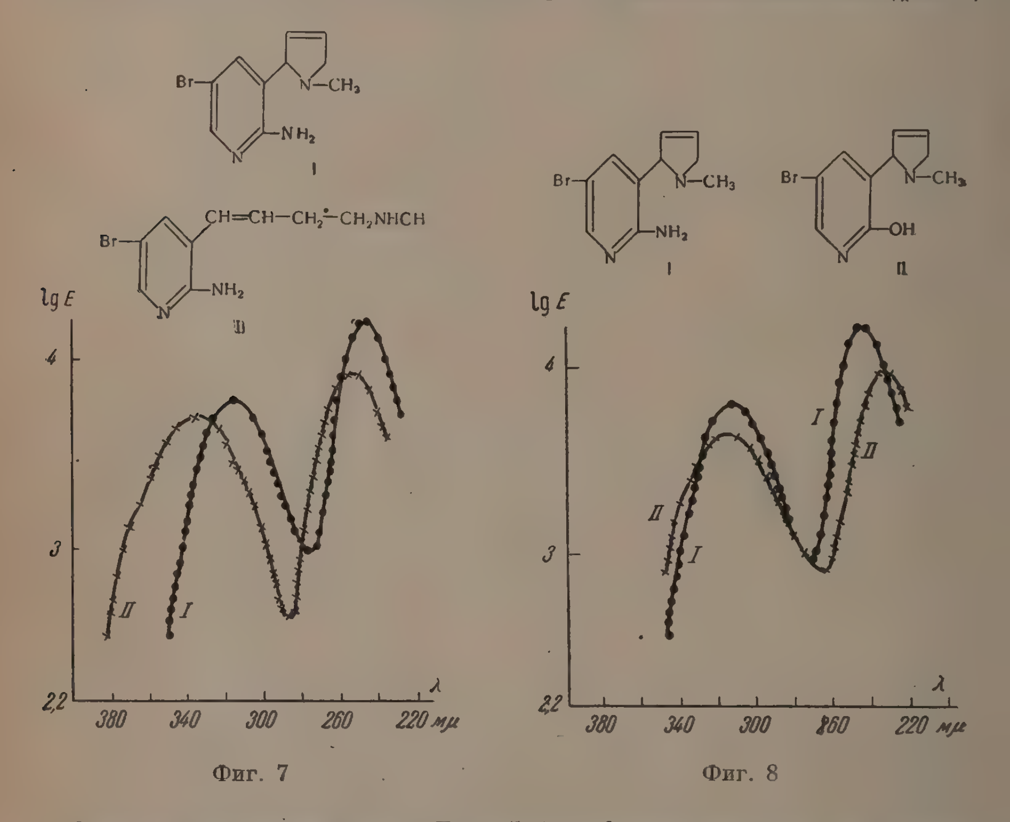
Br, $N - CH_3$, NH_2, N

А

$CH = CH - CH - CH_2$, Br, $N - CH_3$, NH_2, N

Б

Задачу эту оказалось возможным решить путем сопоставления спектров поглощения указанного основания и 5-бром-2-аминометаникотина (фиг. 7).



Фиг. 7 Фиг. 8

Спектры основания типа *Б* и 5-бром-2-аминоникотина не должны заметным образом отличаться друг от друга, так как они сходны по положению внециклической двойной связи, а этилениминное кольцо не вызывает (5) смещения полосы поглощения, обусловленной наличием в молекуле двойной связи. Таким образом, если бы основание с т. пл. 127—129° имело строение *Б*, то кривая поглощения его должна была бы в общих чертах повторять кривую 5-бром-2-аминометаникотина. В действительности же подобное явление не наблюдается: максимумы полос поглощения основания с т. пл. 127—129° лежат при 315 mμ (lg *E* 3,82) и 247 mμ (lg *E* 4,2), а 5-бром-2-аминометаникотина при 335 mμ (lg *E* 3,71) и 255 mμ (lg *E* 3,92). Примерно такая же кривая поглощения присуща продукту действия азотистой кислоты на основание с т. пл. 127—129° 1-метил-2-[5-бром-2-оксипиридил-(3)]-3,4-пирролин (фиг. 8).

Необходимо, кроме того, отметить сходство кривых поглощения указанного основания и 5-бром-2-аминоникотина. Это находится в согласии с представлением о строении соединения с т. пл. 127—129°, как про-

изводного дигидроникотирина строения A, в котором двойная связь не сопряжена с системой связей пиридинового кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. α-Аминоникотин получен по способу Чичибабина и Кирсанова [6]. После перегонки в вакууме повторно перекристаллизован из смеси спирта и ацетона; т. пл. 124—124,5°.

2. 2-Амино-3-(γ-метиламино-α-бутенил)--пиридин (2-аминометаникотин) приготовлен по способу Гольдфарба и Карауловой [7]. Очищался перегонкой в вакууме и повторной перекристаллизацией из гептана; т. пл. 81—82°.

3. 2-Амино-3-(δ-метиламинобутил)-пиридин (2-аминодигидрометаникотин) получен путем гидрирования 2-аминометаникотина в присутствии платинового катализатора. Очищался через перхлорат и после выделения из соли перекристаллизован из гептана; т. пл. 84—85°.

4. 2-Амино-3-(δ-диметиламино-α-бутенил)-пиридин получен по способу Гольдфарба и Кондаковой [8]. После перегонки в вакууме очищался через пикрат и после выделения из соли повторно перекристаллизован из бензола; т. пл. 85—86°.

5. 2-Амино-3-(1-бутадиенил)-пиридин приготовлен по способу Гольдфарба и Кондаковой (l. c.). Очищен путем перегонки с водяным паром и высушен над хлористым кальцием; т. пл. 74°.

6. 2-Амино-3-бутилпиридин получен гидрированием 2-амино-3-(1-бутадиенил)-пиридина в присутствии платинового катализатора. Очищен перекристаллизацией из гептана; т. пл. 46—47°.

7. 5-Бром-2-аминоникотин приготовлен по способу Чичибабина и Кирсанова [6]. Очищался перегонкой в вакууме и повторной кристаллизацией из ацетона; т. пл. 138°.

8. 5-Бром-2-амино-3-(δ-метиламино-α-бутенил)-пиридин (5-бром-2-аминометаникотин) получен действием уксусного ангидрида на 5-бром-2-аминоникотин [9]. Очищен перегонкой в вакууме и перекристаллизацией из гептана; т. пл. 103—104°.

9. 6-Бром-2-метиламинометил-1,2-дигидро-1,8-нафтиридин получен действием спиртовой щелочи на 5-бром-2-амино-3-(γ-бром-δ-метиламино-α-бутенил)-пиридин (l. c.). Очищен повторной кристаллизацией из эфира и гептана; т. пл. 155—156°.

10. 6-Бром-2-метил-1,8-нафтиридин получен путем гофманского расщепления иодметилата 6-бром-2-диметиламинометил-1,2-дигидро-1,8-нафтиридина (l. c.). Очищался перекристаллизацией из водного спирта и затем из бензола, т. пл. около 350° (превращается в желтую непрозрачную массу при 213—215°).

11. 1-Метил-2-[5-бром-2-аминопиридил (3)]-3,4-пирролин получен при действии спиртовой щелочи на 5-бром-2-амино-3-(γ-бром-δ-метиламино-α-бутенил)-пиридин (l. c.). Очищался путем повторной кристаллизации из спирта; т. пл. 127—129°.

12. 1-Метил-2-[5-бром-2-оксипиридил (3)]-3,4-пирролин получен действием азотистой кислоты на 1-метил-2-[5-бром-2-аминопиридил (3)]-3,4-пирролин (l. c.). Очищался повторной кристаллизацией из бензола; т. пл. 163° (с разложением).

Спектры фотографировались на средней модели спектрографа Хильгера. Дисперсия спектрографа в области 360 mμ — 44 mμ/mm, в области 250 mμ — 12 mμ/mm. Источником света служила дуга между вольфрамовыми электродами. Кассета спектрографа 13×18 см. Пластинки изоорто, светочувствительность 400. Проявитель метолгидрохиноновый, фиксаж кислый. Спектры измерялись по методу мест равного почернения. Раздвоителем пучка света служил кварцевый ромб Гюфнера.

Изменение интенсивности пучка сравнения осуществлялось при помощи вращающегося сектора. Места равного почернения отыскивались визуально. Шкала длин волн была проконтролирована при помощи спектра медной дуги. Каждый спектр измерялся несколько раз. Результат считался удовлетворительным, когда точки, установленные по последней фотографии спектра, хорошо укладывались на кривую, построенную по предыдущим фотографиям. Концентрация растворов исследованных соединений менялась в 10 и 100 раз.

Считаем своим долгом выразить глубокую благодарность Э. В. Шпольскому за предоставление возможности выполнить оптическую часть работы в руководимой им Оптической лаборатории, а также за внимание и интерес к нашей работе.

ВЫВОДЫ

1. Методом сравнения спектров поглощения в ультрафиолете показано, что в ряду замещенных α-аминопиридина, содержащих в положении 3 радикалы разной степени насыщенности, наблюдается смещение максимумов полос поглощения в случаях, когда внециклические связи находятся в сопряжении с системой связей пиридинового кольца.

2. На основе полученных данных оказалось возможным подтвердита строение соединения, образующегося при действии уксусного ангидридь на 5-бром-2-аминоникотин.

3. В результате сравнения кривых поглощения основания с т. пл. 127—129°, образующегося при действии щелочи на 5-бром-2-амино-3-(γ-бром-6-метиламино-α-бутенил)-пиридин, с кривыми поглощения других изученных систем можно притти к выводу, что упомянутое основание с т. пл. 127—129° представляет собой производное дигидроникотирина.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
Педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
23. II. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, ЖОХ 18, 132 (1948).
2. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 610 (1951).
3. M. L. Swain, A. Eisner, C. F. Woodward, B. C. Brice, J. Am. Chem. Soc. 71, 1341 (1949).
4. Я. Л. Гольдфарб и Е. Н. Караулова, ДАН 65, 843 (1949).
5. N. H. Cromwell, R. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 65, 316 (1943).
6. Е. А. Чичибабин и А. В. Кирсанов, ЖРХО 56, 157 (1925); Ber. 57, 1163 (1926).
7. Я. Л. Гольдфарб и Е. Н. Караулова, ЖОХ 18, 117 (1948).
8. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, ДАН 55, 619 (1947).
9. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 660 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА, В. И. ИВАНОВ и А. С. САЛОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

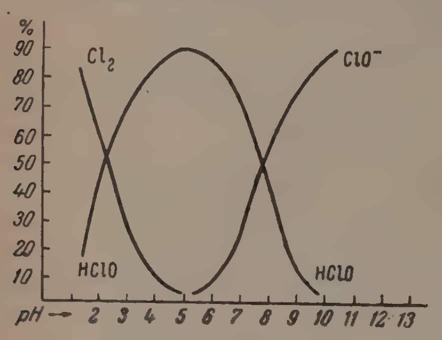
СООБЩЕНИЕ 7. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЕЕ ОКИСЛЕНИИ ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

Гипохлорит кальция и хлор являются наиболее широко применяемыми окислителями, которыми пользуются для отбелки целлюлозных материалов. Осторожное применение этих окислителей в определенных условиях увеличивает белизну волокна, не изменяя значительно прочности и химической устойчивости его; отклонение от этих условий легко приводит к резкой деструкции волокна. С другой стороны, при ряде производственных переработок целлюлозы требуется вполне определенное снижение вязкости ее растворов или изменение ее физических и химических свойств (производство вискозы, лаков, оксицеллюлоз). Неудивительно, что было проведено немало работ, в которых делалась попытка выяснить те изменения свойств, которые вызывает действие хлора и гипохлорита на целлюлозное волокно. Общий вывод из этих работ сводится к тому, что хлор и гипохлорит-ион относятся к неспецифическим окислителям, взаимодействующим с макромолекулой целлюлозы в разных местах и приводящим, в зависимости от реакции среды, или к «восстановительному» типу оксицеллюлоз или к «кислотному» типу [1].

Вплоть до сороковых годов нашего столетия все химические исследования оксицеллюлоз носили преимущественно описательный характер. За последние 10 лет были разработаны точные методы для количественного определения отдельных функциональных групп в оксицеллюлозах, даже при ничтожно малом содержании этих групп в макромолекуле. Достаточно указать, что техника анализов, освоенных или разработанных нашей лабораторией, позволяет определять карбоксильные группы, общие и «уроновые» с точностью до 0,05% от навески, альдегидные группы с точностью до 0,02% и карбонильные общие с точностью до 0,1%. Поэтому в порядок дня смог быть поставлен вопрос о более глубоком исследовании химических процессов, происходящих при окислении целлюлозы неспецифическими окислителями.

Химические изменения, производимые в целлюлозе окислителями, такими как хлор, гипохлорит-ион, перекись водорода, кислород воздуха в щелочной среде, ультрафиолетовые лучи, а также влияние на их действие pH среды, до сих пор подробно не изучены. Более того, существует ряд ложных представлений в этой области. Так, например, Юрич [2] утверждает, что перекись водорода действует только на гидратцеллюлозу и только при концентрации щелочи выше 8%. Из наших работ следует, что химические изменения наблюдаются в целлюлозе после действия перекиси при всех pH среды. На основании работ Унру и Кенион [3] укрепилось мнение, что двуокись азота является строго специфическим окислителем первичной гидроксильной группы. Наши исследования указывают на более многообразное действие этого окислителя [4].

В настоящей работе была поставлена задача изучить химические процессы, происходящие при действии на целлюлозу гипохлорита, как наиболее распространенного в практике окислителя. Особенностью гипохлорита является то, что в зависимости от pH изменяется сам окислитель: в кислой среде преобладает свободный хлор, по мере приближения к нейтральной точке растет концентрация недиссоциированной хлорноватистой кислоты, переходящей далее по мере подщелочения в гипохлорит-ион [5]. Минимум стабильности для HClO лежит при pH 6,7 максимум при pH 13 (фиг. 1).



Фиг. 1. Изменение соотношения $Cl_2 \rightleftarrows HClO \rightleftarrows ClO'$ при разных pH среды

При окислении моносахаридов хлором в кислой среде происходит окисление альдегидной группы, а также вторичных и первичных гидроксилов с последующим разрывом углеродной цепи [6]. В полиалкоголях в первую очередь окисляется, повидимому, первичный гидроксил [7].

Механизм окисления углеводов галоидами еще далеко не изучен. Ценным начинанием в этой области является работа, проводимая в этом направлении Шиловым и Ясниковым [8].

В настоящей работе были проведены опыты окисления очищенной хлопковой целюлозы (0,05 *N* NaClO, 18—22°; модуль 1 : 20) при разных pH среды до потребления одинакового количества кислорода.

Окисление сознательно ограничивалось потреблением 5—15 атомов кислорода на 100 глюкозных остатков, так как в случае большего расхода окислителя накладываются вторичные процессы окисления и существенно осложняют картину. Только при разрешении специальных вопросов было проведено глубокое окисление в кислой и щелочной средах с потреблением до 200 атомов кислорода на 100 глюкозных остатков. Кроме того, на ряде препаратов все анализы были повторены после дополнительного окисления альдегидных групп гипоиодитом натрия в щелочной среде (pH 9,2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка хлопка. Хлопок обработан в 1%-ном NaOH при 100° в течение 10 час. После промывки и сушки он обезжирен экстракцией в дихлорэтане и смеси (1 : 1) метилового спирта и эфира. Перед опытами окисления хлопок еще раз промыт теплым 1%-ным раствором $NaHCO_3$ и водой. Анализ исходной целлюлозы: зольность 0,19%; COOH общих 0,04%; COOH уроновых 0,07%; COH 0,072%; иодное число 0,49; N 0,02%; вязкость 0,2%-ного раствора 840 миллипуаз.

Окисление. Растворы NaClO готовились насыщением 10%-ного NaOH хлором на холоду. В отдельном образце после разрушения гипохлорита H_2O_2 определялась концентрация NaOH; затем весь раствор NaClO доводился по расчету до нейтральной реакции соляной кислой. Для опытов окисления к этому исходному нейтральному раствору гипохлорита добавлялся равный объем буферного раствора с нужным pH. Окисление проводилось с раствором NaClO (0,049 *N*) при pH 4,6; 6,8 и 11. Модуль 1 : 20 при 16—25°; время до потребления заданного количества кислорода, которое определялось по разности в содержании активного хлора в опытных и контрольных растворах. После окисления образцы целлюлозы промыты слабым раствором $NaHSO_3$ и водой, выдержаны в раз-

бавленной уксусной кислоте (0,5%-ной) для обеззолки и многократно промыты водой. Сушка на воздухе. Перед анализами сушка в вакууме при 50°.

Определение общего содержания COOH-групп по реакции $COOH + CH_3COOCa = RCOOCa + CH_3COOH$ [9]. Навески (0,2—1,0 г) оксицеллюлозы выдержаны в течение 24 час. при комнатной температуре в 0,5 *N* растворе ацетата кальция, приготовленном на дестиллированной воде, лишенной CO_2; pH 7,2—7,5. Образующаяся свободная уксусная кислота оттитрована по фенолфталеину 0,02 *N* NaOH до pH 8,3. Разность в титровании по сравнению с глухим опытом соответствует количеству кислых групп в оксицеллюлозе.

Определение уроновых COOH-групп по реакции $CHO-(CHOH)_4COOH + HCl \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O + CO_2$. Проведено по микроварианту метода декарбоксилирования с 12%-ной HCl, разработанному в лаборатории [10]; CO_2 поглощалось в 0,02 *N* $Ba(OH)_2$; избыток $Ba(OH)_2$ оттитрован с 0,02 *N* HCl.

Определение альдегидных групп по реакции $RCHO + NaJO = RCOOH + NaJ$ [11]. Навески оксицеллюлоз (0,2—0,5 г) обработаны раствором иода (~ 0,03 *N*) — 20 мл + 10 мл 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$ (pH 9,2) в течение 2 час. при 25°. После подкисления 30 мл 0,1 *N* HCl оттитровано 0,01 *N* $Na_2S_2O_3$; одновременно титруется глухой опыт.

Определение общих карбонильных групп по реакции $RCOR_1 + NH_2OH \cdot HCl = RCNOHR_1 + H_2O + HCl$ [12] производилось после нейтрализации карбоксильных групп обработкой ацетатом кальция, короткой промывки водой и сушки. Навески (1,0 г) оксицеллюлозы обработаны свежеприготовленным 2,5%-ным раствором NH_2OH [на 200 мл раствора взято 5 г $NH_2OH \cdot HCl$ и 20 мл 0,5 *N* NaOH (pH ~5)] в течение 2 час. при комнатной температуре. Титрование 0,1 *N* HCl по бромфенолсинему до перехода окраски из синей в желто-зеленую (pH 3,2); одновременно оттитровывается глухой опыт. Контроль метода путем определения общего азота в препаратах после конденсации с NH_2OH. Эти определения регулярно давали меньшее количество N, чем соответствовало найденному путем титрования количеству CO-групп. Причины несоответствия не удалось установить. В таблицах содержание общих карбонильных (и кетонных по разности с альдегидными) групп приведено согласно определениям азота.

Определение вязкости проводилось в 0,2%-ных растворах оксицеллюлоз в медно-аммиачном растворе (NH_3 20%, Cu 1,5%) и в некоторых случаях на нитроэфирах в ацетоне. Дополнительное окисление альдегидных групп NaJO проведено в тех же условиях, как и количественное определение, но в более длительные сроки. Результаты основных опытов даны в сводной табл. 1.

Коротко из этих анализов можно заключить следующее:

1. При окислении гипохлоритом натрия в слабо кислой среде (pH 4,6) в начальных стадиях процесса происходят следующие изменения в макромолекуле оксицеллюлозы:

а) медленное нарастание общего количества COOH-групп;

б) медленное нарастание альдегидных групп;

в) появление кетонных групп;

г) количество уроновых карбоксилов заметно выше суммарного содержания COOH-групп.

2. При окислении в нейтральной среде (pH 6,8) химические изменения того же порядка, как и в кислой среде. Процесс протекает значительно быстрее при прочих равных условиях. Количество уроновых карбоксилов выше общего содержания свободных COOH-групп.

3. При окислении гипохлоритом в щелочной среде (pH 11) наблюдается:

а) более резкое, чем в кислой среде, нарастание общих COOH-групп (по отношению к связанному кислороду);

Таблица 1

Анализ оксицеллюлоз. (Все данные функциональных групп даны в эквивалентах на 100 глюкозных остатков.)

№ препаратов	Условия окисления	pH при окислении	Связано O в ат. (по расходу NaOCl)	Выход оксицеллюлозы в %	Степень полимеризации	COOH-группы: общие (по Са-ацетатному методу)	COOH-группы: «уроновые»	COOH-группы: неуроновые (по разности)	Карбонатные группы	Альдегидные группы	Карбонильные группы (общие) по азоту оксимцеллюлозы	«Кетонные» группы
4	0,049 N NaOCl, 19—22°, 7 час. (ацет. буф.) 1:20	4,6	4,25	~100	500	0,26	0,26	Нет	—	0,32	2,14	1,82
1	То же, 57 час.	4,6	7,09	~97,2	390	0,425	0,76	?	—	0,58	2,20	1,52
7	То же, 14 сут.	4,6	13,16	95,7	220	0,74	1,04	?	0,22	1,02	2,47	1,45
Преп. 6-з	0,13 N NaOCl, 24 час., 17°	~5	20,2	92	—	0,57	1,10	?	—	0,98	1,96	0,98
1-глуб.	0,23 N NaOCl, 25°, 24 час.	~3,1	44,6	~84	114 (нитро-эф.)	1,66	1,91	?	0,17	1,68	2,17	0,49
2-глуб.	0,2 N NaOCl, 22°, 24 час. (без сушки) . . .	~1	—	~48	—	2,95	3,82	?	—	2,14	3,71	1,57
5	0,049 N NaOCl, 22—25°, 2 час. (фосф. буф.)	6,86	4,96	100	475	0,25	0,33	?	—	0,32	1,55	1,23
8	То же, 19—20°, 5 сут.	6,86	7,59	96,6	245	0,61	0,83	?	—	0,49	1,73	1,24
2	То же, 22—28°, 7,5 час.	6,86	9,11	96,8	342	0,76	1,01	?	0,09	0,53	1,63	1,10
6	0,049 N NaOCl, 20°, 6 час. (карбон. буф.) . .	11	4,96	100	420	0,38	0,43	?	—	0,16	1,26	1,10
3	То же, 56,5 час., 20°	»	9,11	98,6	390	0,65	0,57	0,08	0,0	0,16	1,09	0,93
9	То же, 19—20°, 20 сут.	11	14,38	95,9	180	1,47	0,71	0,76	0,0	0,17	1,50	1,33
ЦБ-3 *	$Ca(OCl)_2$, 20°, 4 час. в 2 ступени	9,5	Дано 100—160	85	64	3,49	1,58	1,91	—	1,73	3,81	2,08
ЦБ-1 *	То же	9,5	Дано 200—230	75	32	4,32	3,06	1,26	—	1,33	5,11	3,78
Преп. Б	0,094 N NaOCl, 1:20, 24°, 3 сут. (боратн. буф.)	9	—	98,4	—	1,44	0,83	0,61	—	0,20	1,57	1,37
	Исходная целлюлоза					0,15	0,25	?	0,025	0,20	0,51	0,31

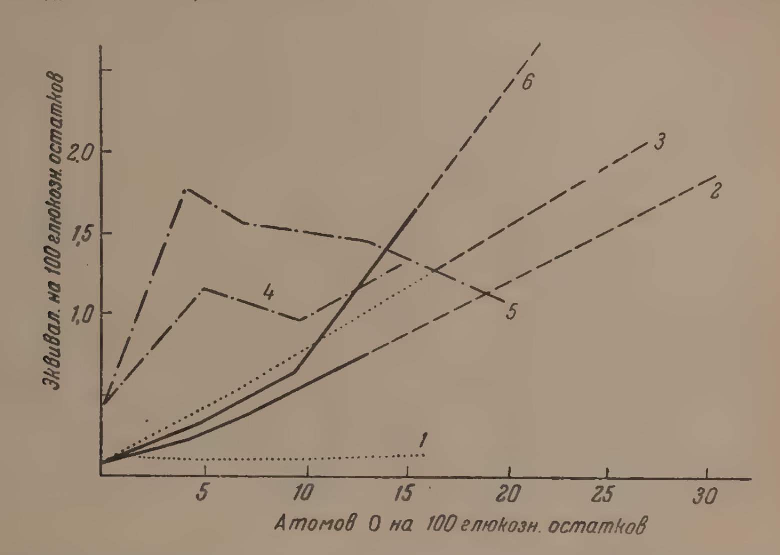
* Препараты ЦБ-1 и ЦБ-3 были получены нами от Ф. П. Комарова из ЦНИИБ, за что мы ему выражаем свою благодарность.

б) почти полное отсутствие альдегидных групп (кроме случаев глубокого окисления);

в) образование кетонных групп;

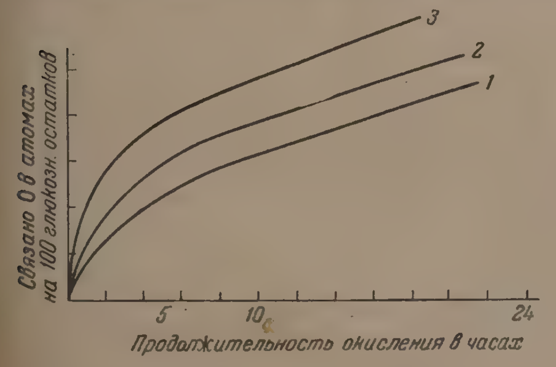
г) количество уроновых карбоксилов заметно меньше общего содержания СООН-групп в препарате.

Эти выводы наглядно вытекают из рассмотрения следующих двух графиков (фиг. 2 и 3).



Фиг. 2. Нарастание функциональных групп в оксицеллюлозах по мере окисления *1* — CHO, pH 11,0; *2* — COOH, pH 4,6; *3* — CHO, pH 4,6; *4* — CO, pH 11,0; *5* — CO, pH 4,6; *6* — COOH, pH 11,0

За равные промежутки времени кривая" связывания кислорода целлюлозой в нейтральной среде лежит значительно выше, чем кривые для



Фиг. 3. Потребление кислорода целлюлозой при окислении при разных pH : *1* — pH 11,0; *2* — pH 4,6: *3* — pH 6,8

кислой и щелочной среды. Это явление было истолковано в том смысле, что главным окисляющим реагентом в системе $Cl_2 \rightleftarrows HClO \rightleftarrows ClO'$ является недиссоциированная хлорноватистая кислота [13].

Ясников и Шилов [8] выдвигают другую точку зрения, согласно которой HClO сперва этерифицирует спиртовую группу, а потом образовавшиеся эфиры отщепляют HCl с превращением гидроксила в карбонильную группу:

$$-\underset{\substack{|\\ OH}}{\overset{\substack{H\\ |}}{C}}-CO_2^- + HOCl \rightleftarrows -\underset{\substack{|\\ OCl}}{\overset{\substack{H\\ |}}{C}}-CO_2^- + H_2O \xrightarrow{+OH^-} -\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-CO_2^- + Cl^-$$

Этот механизм нельзя признать доказанным, но имеются известные доводы в его пользу.

Положение карбоксильных групп в глюкозных остатках макромолекулы оксицеллюлозы

Из рассмотрения табл. 1 следует, что при окислении в кислой и нейтральной средах количество «уроновых» COOH-групп превышает общее содержание свободных карбоксилов. Причины этого явления были вскрыты нами [14,15] и заключаются в присутствии следов углекислых эфиров и в лактонизации части уроновых COOH-групп в этих оксицеллюлозах. Так как размеры лактонизации пока не поддаются точному количественному учету, то трудно определить присутствие неуроновых COOH в этих препаратах.

В препаратах щелочного окисления отчетливо видно окисление первичной OH-группы у C_6 до COOH, а также накопление неуроновых COOH. Можно допустить, что часть этих неуроновых COOH-групп находится на концах цепи, но из подсчетов количества неуроновых COOH, приходящихся на одну макромолекулу оксицеллюлозы, следует, что этих карбоксилов больше, чем один. Следовательно, часть COOH-групп образована с разрывом пирановых колец глюкозных остатков.

Группировки углекислых эфиров присутствуют в препаратах кислого и нейтрального окисления. Количество их очень невелико и не возрастает по мере углубления окисления. Повидимому, они разрушаются по мере образования, вызывая тем самым распад целлюлозной цепи.

Положение альдегидных групп в глюкозных остатках целлюлозной цепи

С целью выяснить местонахождение альдегидных групп в глюкозных остатках было проведено окисление альдегидных групп в специфических условиях в карбоксильные, с тем чтобы попытаться установить, какие карбоксильные группы при этом образуются — уроновые или неуроновые. После избирательного окисления альдегидных групп NaJO при pH 9,2 препараты были промыты, обеззолены и подвергнуты анализам на все функциональные группы. При этом теоретически должно было произойти увеличение содержания общих, свободных карбоксильных групп на количество, эквивалентное исчезнувшим альдегидным группам. В случае, если эти альдегиды находились у 6-го углеродного атома глюкозного остатка, должно было возрасти также количество уроновых карбоксилов; результаты этих опытов сведены в табл. 2.

Однако выводы из этих опытов затруднены тем обстоятельством, что при щелочной обработке оксицеллюлоз во время окисления происходит заметное растворение препаратов с преимущественным переходом в раствор сильно окисленных звеньев цепи. Это ведет к снижению содержания карбоксильных групп в остатке и лишает возможности подвести баланс функциональных групп. Особенно резко это сказывается на сильно окисленных в кислой среде препаратах (N 7—9). Из рассмотрения анализов слабо окисленных препаратов (оп. № 1, 2, 3, 4) и глубоко окисленных в щелочной среде препаратов № 5 и 6 следует, что после окисления альдегидных групп содержание уроновых карбоксильных групп повышается. Это указывает на то, что часть альдегидных групп в этих препаратах находится у шестого углерода глюкозных остатков.

На препаратах глубокого кислого окисления такого вывода сделать нельзя, так как количество уроновых карбоксилов резко падает вследствие растворимости этих препаратов. Непонятным на первый взгляд кажется возрастание кетонных групп после окисления альдегидов, которое

Таблица 2

Анализы оксицеллюлоз до и после дополнительного окисления альдегидных групп (в эквивалентах на 100 глюкозных остатков)

№ опытов	pH при окислении NaClO	Дополнительно окислено	COOH-группы (уроновые)		CO + COH титров. выдел. HCl		COH		CO (по разности)		COH у C_6	Общий *N* оксимов	
			до	после	до	после	до	после	до	после		до	после
1	4,6	NaJO при pH 9,2	1,04	1,51	2,98	1,91	0,38	Нет	2,0	1,91	0,47		1,56
2	4,6	То же	1,04	1,39	3,01	1,97	1,0	»	2,02	1,97	0,35		
3	5	»	1,10	1,32	3,01	1,85	0,98	»	2,03	1,85	0,22	1,33	1,28
4	9,0	»	0,83	0,83	2,49	2,43	0,20	0,035	2,29	2,39	0		1,53
5	9,5	»	3,06	3,38	5,39	5,95	1,33	—	4,05	5,95	0,32	6,02	5,61
6	9,5	»	1,58	1,91	4,34	4,74	1,73	—	2,61	4,74	0,32	3,99	—
7	3,1	ClO_2 в кислой среде	1,91	1,13	2,38	3,7	1,21	0,05	1,20	3,64			
8	3,1	NaJO при pH 9,2	1,91	1,18	2,38	3,65	1,39	Нет	0,99	3,65		2,08	1,71
9	1	То же	3,74	1,69	6,20	5,97	2,14	—	4,06	5,97		3,59	

регулярно наблюдается на препаратах глубокого окисления (№ 5—9). У нас возникло подозрение, что при гипоиодитном окислении в слабо щелочной среде, кроме альдегидов, может окисляться перешедшая в эндиол оксикетонная группировка.

Такая реакция привела бы к увеличению количества кетонов без новообразования карбоксильных групп.

Однако, как показано в нашем предыдущем сообщении [15], при pH < 10 оксикетонная группа в оксицеллюлозах не переходит в эндиольную и не окисляется гипоиодитом. Поэтому кажущееся возрастание кетонных групп при этой реакции должно иметь другую причину. Этой причиной, повидимому, является лактонизация вновь образующихся карбоксильных групп: вместо исчезнувшей альдегидной группы с гидроксиламином реагирует лактон. Это создает видимость повышения количества кетонов. Содержание азота в оксимцеллюлозах, полученных до и после окисления альдегидных групп, почти не изменяется, что согласуется с этим предположением: азот альдоксимов заменен эквивалентным количеством азота гидроксамовых кислот.

Основной вывод из этих опытов сводится к тому, что часть альдегидных групп в оксицеллюлозах как кислого, так и щелочного окисления находится у шестого углеродного атома. Характерно, что альдегидных групп у C_6 после щелочного окисления гораздо меньше, чем после кислого. Количество прочих альдегидных групп редко превышает одну на макромолекулу оксицеллюлозы.

Попытка создания схемы окислительных процессов при действии гипохлорита натрия на целлюлозу

Наши исследования привели нас к выводу, что, наряду с доказанными многочисленными работами карбоксильными и альдегидными группами, в процессе окисления целлюлозы гипохлоритом натрия образуются α-оксикетонные группы, карбонатные группировки и лактонные связи. Скорость одновременно протекающих окислительных реакций зависит

от pH среды и приводит к образованию различных по химическим свойствам оксицеллюлоз.

В кислой среде параллельно и одновременно протекают две основные реакции:

1) окисление первичной OH-группы у C_6 до альдегида и далее до карбоксила;

2) образование α-оксикетона и дальнейшее окисление с разрывом кольца и образованием углекислого эфира.

Окисление в кислой среде; pH 3—5.

Образующаяся оксицеллюлоза обладает восстиновительными свойствами (альдегидные группы у C_1 и C_6, α-оксикетонные группы), легко деполимеризуется в щелочной среде благодаря омылению остатков углекислого эфира в цепи и энолизации альдегидных и кетонных групп [16]. Дополнительное окисление альдегидных групп приводит к возрастанию количества уроновых карбоксилов за счет тех альдегидов, которые находятся у шестого углеродного атома. Карбоксильные группы не все свободны, а частично замкнуты в лактонные кольца, вследствие чего прямое определение кислотности не открывает их полностью.

При окислении в нейтральной среде процесс идет аналогично окислению в кислой. В щелочной среде окисление начинается с тех же двух реакций — образования альдегидных и кетонных групп, но дальнейшее его развитие проходит иначе. Стадия I протекает очень быстро и альдегидные группы у C_6 не накапливаются, а быстро переходят в уроновые карбоксилы (II).

Во второй реакции образовавшийся монокетон (III) изомеризуется в эндиол (VI) и быстро окисляется в дикетон (VII) и дальше с разрывом цикла и образованием двух карбоксильных групп — в соединения с более короткой углеродной цепью (VIII).

Окисление в щелочной среде; pH 11.

В составе окисленной в щелочной среде целлюлозы нет углекислых эфиров и мало альдегидных групп. Первые, в случае их образования, омыляются щелочной средой, вторые быстро окисляются в карбоксилы. Зато высоко содержание неуроновых карбоксилов за счет разрыва кетонных и дикетонных групп в пирановом кольце.

Первоначально в окисленной в щелочной среде оксицеллюлозе нет лактонных групп, но при обработке препаратов разбавленными кислотами для обеззолки лактонные группы образуются.

В приведенных схемах даны только простейшие, частично экспериментально доказанные превращения глюкозных остатков в макромолекуле целлюлозы. Несомненно, что в некоторых случаях окисление первичной ОН-группы у C_6 и вторичной у C_2 (или C_3) может происходить в одном и том же звене.

—O— … O … —O— … O … C=O, H

В таких случаях должно возникнуть большое количество разнообразных продуктов распада. Указание на такой ход реакции мы усматриваем в том факте, что в наших опытах конденсации с NH_2OH мы нашли только ничтожные количества глюкозамина и значительные примеси еще не идентифицированных азотсодержащих продуктов [15].

Падение степени полимеризации в кислой окислительной среде не связано с наличием альдегидных групп. Это подтверждается устойчивостью в этих условиях диальдегидцеллюлозы. В кислой среде гидролитический распад ускоряется за счет омыления углекислых эфиров, количество которых по мере углубления окисления не возрастает. Это указывает на их постепенный распад, по мере образования.

H, C=O, H, —O—, OH, H, H, O, O, —O—, CH_2OH $+ 2NaOH \longrightarrow$ H, C=O, H, —O—, OH, H, OH, H, CH_2OH $+ Na_2CO_3$

Кроме того, устойчивость глюкозидных связей в кислой среде ослабляется при образовании карбоксильных групп [17,3].

При окислении в щелочной среде происходит разрыв цепей под влиянием альдегидных групп, переходящих в энольные; близость двойной связи лишает глюкозиднуюсвязь ее устойчивости [18]. Из новейших экспериментальных работ об устойчивости глюкозидов в щелочной среде следует, что кетонная группа, находящаяся не только в α-, но и в β-положении к глюкозидной связи, также резко нарушает ее устойчивость в щелочной среде [19].

Предлагаемая схема объясняет многие свойства оксицеллюлоз; быстрое нарастание СООН-групп при окислении в щелочной среде с преобладанием неуроновых карбоксилов, образующихся за счет расщепления кетонов. В эту схему укладываются те особенности строения, которые вызывают преувеличенное выделение CO_2 при определении уроновых кислот (эфиры угольной кислоты, лактонное замыкание). Она же вполне логично объясняет резкое снижение вязкости при перенесении оксицеллюлоз кислого окисления в щелочную среду (распад углекислых

эфиров, энолизация). Понятной становится с точки зрения этой схемы невозможность накопления в цепи кетонных групп, которые по мере образования окисляются далее.

Понятным становится также тот факт, что можно при действии HJO_4 в кислой среде получить высокомолекулярную «диальдегидцеллюлозу» с высоким содержанием альдегидных групп или высокомолекулярную карбоксилцеллюлозу при действии сухой N_2O_4 и нельзя получить глубоко окисленную высокомолекулярную оксицеллюлозу при действии гипохлорита. Последний тип окисления связан с образованием набора функциональных групп, часть которых ведет к распаду цепи в кислой и нейтральной средах, а часть к распаду в щелочной среде. Таким образом, нельзя создать условия, в которых такая окисленная целлюлозная цепь была бы устойчива. В этом сказывается отсутствие специфичности гипохлорита как окислителя.

Схемы окислительного распада целлюлоз были предложены Штаудингером и Зоном в 1939—1940 гг. [20]. Для объяснения неустойчивости к воздействию щелочей эти авторы допускали возможность образования в цепи измененных глюкозных остатков типа углекислых эфиров (I) и сложных эфиров (II).

Обе схемы были чисто умозрительные и не были подкреплены каким-либо фактическим материалом.

В 1947 г. Шульц [21] сделал попытку обосновать схему Штаудингера при помощи кинетических измерений скоростей реакций. Наконец, Хейзер предлагает в своей книге [22] вариант схемы Штаудингера, но без всяких экспериментальных обоснований. Ничего нового по существу не дает также только что опубликованная работа Хаскинса и Хогседа [23], которые предлагают вариант обсуждавшегося нами уже ранее механизма ослабления глюкозидной связи на основании энолизации альдегидных групп [18]. Таким образом, для случая окисления целлюлозы неспецифическими окислителями до сих пор не существует каких-либо экспериментально обоснованных реакционных схем.

Наша работа является первой попыткой дать такую схему на основании химического опыта. Некоторые предположения, высказанные ранее, получили подтверждение в нашем исследовании; совершенно отчетливо выяснилось наличие группировок углекислых эфиров в окисленных в кислой среде целлюлозах. Количество их крайне незначительно. Нами было доказано наличие оксимонокетонной группы. Присутствие дикетонов крайне вероятно, но прямых доказательств мы пока не имеем. Наконец, наши результаты показали, что в оксицеллюлозах имеются, кроме карбонатных связей, еще другие сложноэфирные группы; легкость их образования в кислой среде и омыления в щелочной склоняет нас к предположению, что мы здесь имеем внутреннюю лактонизацию в отдельных глюкозных остатках наподобие лактонов низкомолекулярных оксикислот.

Сложноэфирные связи типа, предложенного Штаудингером и Хейзером, не были установлены в нашей работе, так как реакция образования гидроксамовых кислот ничего не говорит о местонахождении эфирных групп. Факт, установленный нами, что эфирные группы образуются вторично при перенесении оксицеллюлозы в кислую водную среду, не совместим со схемой эфирообразования по Штаудингеру. Против окисления первого углерода говорит также преимущественное образование уроновых

карбоксилов в начальных стадиях окисления. Если бы окислялся первый углерод, то должны были бы возникнуть неуроновые COOH-группы. Однако полностью отрицать возможность окисления у C_1 нет оснований, особенно если учесть соображения Стрепихеева [24] о возможном наличии в цепи целлюлоз разомкнутых глюкозных остатков:

Немало имеется и других деталей окислительного процесса, для которых сейчас нельзя дать однозначного толкования. Мы рассматриваем предлагаемую схему как первое приближение, которое отражает экспериментально утсановленные нами направления окислительных реакций целлюлозы.

ВЫВОДЫ

1. При помощи специфических количественных микрометодов изучены химические изменения в строении целлюлозы (хлопка) при окислении гипохлоритом натрия при разных pH среды.

2. Установлено, что в оксицеллюлозах гипохлоритного окисления присутствуют карбоксильные (уроновые и неуроновые), альдегидные (у C_6), α-оксикетонные и лактонные группы, а также группировки углекислых эфиров.

3. Оксицеллюлозы, окисленные гипохлоритом в кислой и нейтральной средах, близки по своему составу и отличаются от оксицеллюлоз, окисленных в щелочной среде.

4. Предложена схема окислительного распада целлюлоз при действии гипохлорита натрия при разных pH среды. Эта схема удовлетворительно объясняет особенности химических свойств оксицеллюлоз.

5. Установленные направления окислительных процессов целлюлоз могут быть использованы для более строгого и целеустремленного контроля процессов окисления целлюлоз и для изготовления продуктов с заранее заданными свойствами.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
2.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Настюков. Ber. 33, 2238 (1900); 34, 719 (1901); А. Настюков, О. Голова и А. Коллп, Ber. 60, 2591 (1928); C. Birtwell, D. Clibbens, B. Ridge, J. Text. Inst. 16, 13 (1925).
2. I. Jurisch, Ang. Chem., 54, 305 (1941).
3. C. Unruh u. W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 64, 127 (1942).
4. Е. Д. Каверзнева, ДАН 68, 865 (1949).
5. B. Ridge, A. Little, J. text. Inst. 33, 133 (1942).
6. H. Hlasewitz, Ann. 119, 281 (1861); 155, 120 (1870); H. Kiliani, Ber. 21, 3276 (1888); Ann. 182 (1861); H. Isbell, W. Pigman, J. Res. Natl. Bur. St. 10, 337 (1933).
7. E. Fischer, Tafel, Ber. 20, 3384; 22, 106 (1889).
8. Е. А. Шилов, А. А. Ясников, Текст. пром. № 11, 34 (1950).
9. B. Meesook, C. B. Purves, Paper Trade J. 123, 223 (1946).
10. А. С. Салова, Ж. анал. хим. 4, 354 (1949).
11. A. Martin, D. Smith, M. Harris, J. Res. Natl. Bur. St. 27, 449 (1941).
12. E. K. Gladding, C. B. Purves, Paper Trade J. 116, 26 (1943).
13. F. Forster, F. Jorre, J. prakt. Chem. 59, 53 (1898); 63, 147 (1901).
14. Е. Д. Каверзнева, ДАН 68, 5 (1949).

15. Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 804 (1951).
16. Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 800 (1951).
17. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН №5, 498 (1945).
18. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. 13, 281 (1944).
19. Cl. Ballou, K. P. Link, J. Am. Chem. Soc. 72, 3147 (1951).
20. E. Staudinger, A. W. Sohn, Ber. 72, 1709 (1939); J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).
21. G. Schulz, Ber. 80, 335 (1947).
22. E. Heuser, Chemistry of Cellulose, 1944.
23. J. F. Haskins, M. J. Hogsed, J. org. Chem. 15, N 6, 1264 (1950).
24. А. А. Стрепихеев, ДАН 67, 471 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Д. ПЕТРОВ и А. В. КУЛИКОВА

1-ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕН-1,3 И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Для синтеза этого, до сих пор еще не получавшегося α-ацетиленового углеводорода нами был взят легко доступный 1-винилциклогексен-3. При хлорировании и дехлорировании винилциклогексена ацетиленового углеводорода получить не удалось. При бромировании этого углеводорода при —2 +2° до трибромида и дебромирования поставленная задача была разрешена. Учет опыта бромирования винилциклогексена Лебедевым [1] и данные исследования строения полученного нами ацетиленового углеводорода позволяют считать, что реакция прошла по схеме:

$$C_6H_9-C{=}C + 3Br \rightarrow Br-C_6H_8-CBr-CBr \longrightarrow C_6H_7-C{\equiv}C \quad (I)$$

Таким образом, в первую очередь молекула брома присоединилась по двойной связи боковой цепи; бромирование же кольца третьим атомом брома прошло по схеме Тищенко [2] с перемещением двойной связи в β-положение. Первоначально нами углеводород (1) был окислен в условиях, применявшихся Лебедевым [3], для окисления винилциклогексена, но при этом была получена лишь бензойная кислота.

Очевидно, что 1-этинилциклогексадиен-1,3, являясь производным дигидробензола, под действием хромовой смеси не расщепляется по двойным связям, а претерпевает дальнейшее дегидрирование кольца. Тогда нами было проведено окисление 1-этинилциклогексадиена-1,3 0,5%-ным перманганатом калия, в результате которого были получены: 1-3-циклогексадиенкарбоновая кислота и кетоглутаровая кислота, что позволяет считать, что окисление происходило по схеме:

$$C_6H_7-C{\equiv}C \rightarrow C_6H_7-COOH + HCOOH; \quad C_6H_7-C{\equiv}C \rightarrow \underset{COOH}{CH_2}-\underset{COOH}{\underset{|}{CH_2}}\ldots$$

$$CH_2(COOH)-CH_2-C(=O)-COOH + HCOOH; \quad COOH-COOH$$

Наличие в углеводороде (I) тройной связи было подтверждено ее гидратацией; 1-ацетилциклогексадиен-1,3 был выделен через 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 230° (о том, что углеводород (I) не является фенилацетиленом, можно судить также по тому, что 2,4-динитрофенилгидразон ацетофенона имеет т. пл. 249°). Из α-ацетиленового углеводорода (I) и диизопропилкетона, а также бензофенона по реакции Иоцича — Гриньяра были синтезированы соответственные третичные ацетиленовые спирты. Эти спирты, подобно третичным спиртам Маленка [4] (типа $C_6H_7-C-C{\equiv}C-C(R)(R)-OH$, т. е. с фенильными радикалами), характеризуются, как оказалось, высокой стабильностью в отличие от ацетиленовых спиртов с сопряженными связями в алифатических радикалах. При стоянии в течение восьми месяцев они самопроизвольно не полимеризовались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Винилциклогексен-3 был получен в количестве нескольких килограммов димеризацией дивинила при 140—160° в стальном автоклаве при 50 атм и врмеени нагревания 6—8 час. Он перегонялся при 50 мм в пределах 49—51°; d_4^{20} 0,8299; n_D^{20} 1,4647; найдено MR_D 35,96; вычислено MR_D 36,03.

Бромирование велось до трибромидов; количество присоединившегося брома определялось по привесу колбы с продуктом. Трибромиды — жидкость темного цвета, слегка дымящая, с острым запахом. Дебромирование велось 20%-ным спиртовым раствором едкого кали при нагревании на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Раствор щелочи приливался по частям, причем наблюдалось сильное разогревание (кипение раствора). По окончании реакции образовавшийся бромистый калий отфильтровывался, из фильтрата отгонялся спирт, остаток разводился водой и экстрагировался эфиром. Разгонкой была выделена фракция с т. кип. 52—54° при 48—49 мм, составлявшая 20% от взятого в реакцию 1-винилциклогексена-3. Свойства ее: d_4^{20} 0,8489; n_D^{20} 1,4865; найдено MR_D 35,15; вычислено MR_D 33,94.

Окисление фракции с т. кип. 52—54° при 48 мм. К 4 г углеводорода, эмульгированного в 200 мл воды, было прибавлено 1 г сухого перманганата калия. Окисление шло энергично и наблюдалось быстрое обесцвечивание. Всего было прибавлено 24 г перманганата калия. В продуктах окисления присутствовали лишь кислоты. После подкисления солей всплыли кристаллы с т. пл. 93,5—94°, имеющие форму игл, и по данным исследования оказавшиеся 1,3-дигидробензойной (или циклогексадиен-1,3-карбоновой) кислотой [5]*. Эта кислота способна при кипячении с водой (при повторных перекристаллизациях) переходить в бензойную кислоту, а также давать амид с т. пл. 105°.

Найдено в амиде с т. пл. 105° %: N 11,87
Вычислено для C_7H_9ON %: N 11,3

По удалении кристаллов кислый раствор обрабатывался раствором гидрата окиси аммония и из нейтрального раствора дробным осаждением в виде серебряной соли была выделена α-кетоглутаровая кислота:

Найдено %: C 15,93; H 1,64; Ag 59,5
$C_5H_4O_5Ag_2$. Вычислено %: C 16,6; H 1,10; Ag 59,9

При гидратации углеводорода (1) был получен кетон, 2,4-динитрофенилгидразон которого, как уже упоминалось, имел т. пл. 230—231°.

Найдено %: N 19,01
$C_{14}H_{14}N_4O_4$. Вычислено %: N 18,65

Синтез 1-(циклогексадиен-1,3)-3-изопропил-4-метил-1-пентин-3-ола

Было взято 18 г диизопропилкетона, 24 г 1-этинилциклогексадиена-1,3, 16,4 г C_2H_5Br, 3,7 г Mg и 150 мл эфира. К раствору C_2H_5MgBr медленно прибавлялся 1-этинилциклогексадиен-1,3. Реакция проходила бурно, наблюдалось выделение газа. Смесь нагревалась 3 часа и оставлялась на ночь. На другой день был добавлен раствор диизопропилкетона в эфире. Реакция началась после прибавления половины кетона, проходила бурно и требовала непрерывного охлаждения. Комплекс был разложен хлористым аммонием. Фракционировкой было выделено 9,2 г фракции с т. кип. 162—164°; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,8830; найдено M 223; вычислено M 218.

Найдено %: C 82,32; H 10,36
$C_{15}H_{22}O$. Вычислено %: C 82,50; H 10,01

Найдено %: OH 6,89 (по Церевитинову)
$C_{15}H_{22}O$. Вычислено %: OH 7,8

Более точно было определено содержание OH методом дегидратации с иодом [6] (оно оказалось равным 98% от теории).

Синтез (циклогексадиен-1,3)-3-дифенил-1-пропин-3-ола

Было взято бензофенона 17,7 г, 1-этинилциклогексадиена-1,3 10 г, C_2H_5Br 10,5 г, Mg 2,3 г и эфира 100 мл. Синтез проводился, как указано выше. В количестве 14 г была

* Δ-1,3-Дигидробензойная кислота имеет т. пл. 94°, а ее амид 105°.

выделена фракция с т. кип. 182—184° при 26 мм; n_D^{28} 1,5810; d_4^{20} 1,0767; найдено *M* 290; вычислено *M* 291,5.

Найдено %: C 87,86; H 6,04
$C_{21}H_{18}O$. Вычислено %: C 88,10; H 6,30

Найдено %: OH 4,89 (по Церевитинову)
$C_{21}H_{18}O$. Вычислено %: OH 5,85

По методу дегидратации с иодом содержание OH оказалось равным 96% от теории.

Наличие тройной связи в спирте было подтверждено его гидратацией. Кетоспирт был выделен через 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 182—183°

Найдено %: N 11,76
$C_{27}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: N 11,6

ВЫВОДЫ

1. Впервые получен 1-этинилциклогексадиен-1-3, изучены его физико-химические свойства и доказана его структура окислением.

2. При гидратации 1-этинилциклогексадиена-1,3 выделен ацетилциклогексадиен-1,3 в виде его производного 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 230—230,5°.

3. Получены по реакции Иоцича — Гриньяра ацетиленовые спирты-1-(циклогексадиен-1,3)-3-изопропил-4-метил-1-пентин-3-ол и (циклогесадиен-1,3)-3-дифенилпропин-3-ол и изучены их физико-химические свойства.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
29. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лебедев и С. Р. Сергиенко, ЖОХ 5, 1839 (1935).
2. Д. В. Тищенко ЖОХ 8, 1232 (1938).
3. С. В. Лебедев, ЖРХО 45, 1249 (1913).
4. Н. М. Маленок, ЖОХ 9, 1952 (1939).
5. A. Einhorn, Ber. 23, 2886 (1890) и 26, 454 (1893).
6. О. В. Шварц, Диссертация, Москва, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 4

Ю. А. АРБУЗОВ и Л. И. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

СИНТЕЗ 1-АРИЛ-3-ОКСИПИРРОЛИДИНОВ

В настоящее время известно большое количество соединений, содержащих пирролидиновый цикл. Однако ряд производных пирролидина до сих пор остается неизвестным. Так, 3-оксипирролидин, его гомологи и N-замещенные 3-оксипирролидины в литературе не описаны. Нам известен только патент [1], в котором приводится получение 1-арил-3-оксипирролидинов из 1,2,4-триоксибутана и первичных ароматических аминов. Однако ни условий проведения реакции, ни физических констант 1-арил-3-оксипирролидинов в патенте не указывается.

В настоящей работе мы отчасти восполняем этот пробел и сообщаем о найденном нами методе синтеза N-замещенных 3-оксипирролидинов путем конденсации 1,4-дибромбутанола-2 с первичными аминами:

$$\begin{matrix} HO-CH-CH_2-Br \\ | \\ CH_2-CH_2-Br \end{matrix} + H_2N-R \rightarrow \begin{matrix} HO-CH-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>N-R.$$

Этим методом мы синтезировали 1-фенил-3-оксипирролидин и 1-*p*-толил-3-оксипирролидин.

1, 4-Дибромбутанол-2 был нами получен следующим путем. Из хлористого аллила, магния и параформальдегида был приготовлен по методике Юрьева [2] бутен-1-ол-4, который действием трехбромистого фосфора превращался в 4-бромбутен-1, а к последнему присоединялась бромноватистая кислота по методу Лихошерстова [3]. При конденсации 1,4-дибромбутанола-2 с анилином был получен с выходом 40% от теории 1-фенил-3-оксипирролидин, представляющий собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 96—97°. При взаимодействии 1,4-дибромбутанола-2 с *p*-толуидином был получен с выходом 29% от теории 1-*p*-толил-3-оксипирролидин — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 84—85°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 4-бромбутена-1

В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, верхний конец которого заперт хлоркальциевой трубкой, помещалось 60 г (0,22 мол.) трехбромистого фосфора. Колба охлаждалась смесью льда с солью и при сильном размешивании прикапывалась смесь 40 г (0,56 мол.) бутен-1-ола-4 (т. кип. 114—116° при 779 мм) и 12 г (0,15 мол.) сухого пиридина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше —5°. После окончания прикапывания реакционная смесь размешивалась в течение $2^1/_2$ час. при комнатной температуре. Затем мешалка выключалась, обратный холодильник заменялся на нисходящий и колба нагревалась голым пламенем горелки. Отгон промывался 10%-ным раствором едкого кали и затем водой. После сушки плавленым хлористым кальцием бромид был перегнан. Получено 56,2 г 4-бромбутена-1 с т. кип. 96—99° при 747 мм. Выход 75% от теории.

Литературные данные [4]: т. кип. 97—99°; [5]: т. кип. 98,5—99° при 758 мм; [6]: т. кип. 97—102°.

Получение 1,4-дибромбутанола-2

К раствору 50 г уксуснокислой ртути в 330 мл воды приливался раствор 19,5 г едкого кали в 265 мл воды. Выпавшая окись ртути отфильтровывалась, промывалась водой до нейтральной реакции на лакмус и в несколько приемов вносилась в склянку с 41,4 г (0,26 мол.) брома и раствором 15,4 г (0,26 мол.) ацетамида в 120 мл воды. Склянка после каждого внесения окиси ртути запиралась пробкой и сильно встряхивалась при охлаждении под краном. После добавления всей окиси ртути склянка встряхивалась еще в течение 20 мин. Соломенно-желтый раствор N-бромацетамида отфильтровывался от бромной ртути и затем помещался в толстостенную склянку с 25 г (0,185 мол.) 4-бромбутена-1. Добавлялось 4 мл ледяной уксусной кислоты, склянка запиралась

пробкой и встряхивалась на машине в течение 12 час. Нижний маслянистый слой отделялся, а водный слой насыщался поваренной солью и экстрагировался четыре раза эфиром. Эфирные вытяжки объединялись с маслом и раствор высушивался прокаленным сернокислым натрием. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 25,8 г 1,4-дибромбутанола-2 со следующими константами: т. кип. 107—110° при 7 мм; d_4^{20} 1,9530; n_D^{20} 1,5444; найдено MR_D 37,51; вычислено MR_D 37,73. Выход 60% от теории.

Литературные данные [4]: т. кип. 114—115° при 13 мм; d_0 2,023, d_{20} 1, 96; n_D^{20} 1,544.

Получение 1-фенил-3-оксипирролидина

Опыт 1. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 20 г (0,086 мол.) 1,4-дибромбутанола-2, 24,2 г (0,26 мол.) свежеперегнанного анилина и 125 мл сухого бензола. Колба нагревалась на кипящей водяной бане в течение 16 час. Затем реакционная смесь охлаждалась и обрабатывалась 30 мл 40%-ного раствора едкого кали. Бензольный слой отделялся и промывался водой. Бензол отгонялся при атмосферном давлении, а затем в вакууме отгонялся анилин. Остаток перегонялся при 5 мм с воздушным холодильником. Собрана фракция с т. кип. 150—160°. Вещество кристаллизуется уже при перегонке. После перекристаллизации из горячей воды получено 5,3 г 1-фенил-3-оксипирролидина с т. пл. 96—97°, кристаллизующегося в виде бесцветных пушинок. Выход 38% от теории.

Найдено %: C 73,65; 73,53; H 8,03; 8,13; N 8,45; 8,41
$C_{10}H_{13}ON$. Вычислено %: C 73,59; H 8,03; N 8,58

При ацетилировании 1-фенил-3-оксипирролидина уксусным ангидридом было получено ацетильное производное 1-фенил-3-оксипирролидина (бесцветная густая жидкость) со следующими константами: т. кип. 129° при 2 мм; d_4^{20} 1,1144; n_D^{20} 1,5603; найдено MR_D 59,58; вычислено MR_D 57,41; EMR_D 2,17.

Найдено %: C 70,06; 70,00; H 7,32, 7,27; N 7,20; 7,21
$C_{12}H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 70,22; H 7,37; N 6,82

Опыт 2. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 20 г (0,086 мол.) 1,4-дибромбутанола-2 и 24,2 г (0,26 мол.) свежеперегнанного анилина. Колба нагревалась на водяной бане. Вскоре пошла бурная реакция и для ее умерения колба была охлаждена в бане с холодной водой. Затем колба нагревалась на фосфорнокислой бане при 120° в течение 4 час. Реакционная смесь охлаждалась и обрабатывалась 30 мл 40%-ного раствора едкого натра. Выделившееся масло извлекалось бензолом и бензол отгонялся. Дальнейший путь выделения и очистки 1-фенил-3-оксипирролидина, как и в опыте 1. Получено 5,6 г (40% от теории) 1-фенил-3-оксипирролидина с т. пл. 96—97°.

Получение 1-*p*-толил-3-оксипирролидина

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 36 г (0,336 мол.) свежеперегнанного *p*-толуидина, 25 г (0,108 мол.) 1,4-дибромбутанола-2 и 160 мл сухого бензола. Колба нагревалась на кипящей водяной бане в течение 15 час. После обычной обработки реакционной смеси бензол и анилин отгонялись, а остаток перегонялся при 2 мм. Собрана фракция 138—150°, которая вскоре закристаллизовалась. После перекристаллизации из горячей воды получено 5,55 г 1-*p*-толил-3-оксипирролидина с т. пл. 84—85°. Выход 29% от теории. Кристаллизуется из воды в виде бесцветных шелковистых нитей.

Найдено %: C 74,55; 74,65; H 8,66; 8,62; N 7,99; 8,12
$C_{11}H_{15}ON$. Вычислено %: C 74,54; H 8,53; N 7,90

Институт органической химии
Академии Наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1. XII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 742257; С. А. 40, 1179 (1948).
2. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Дубровина, Е. И. Трегубов, ЖОХ 16, 843 (1946).
3. М. В. Лихошерстов, С. В. Алексеев, ЖОХ 3, 927 (1933).
4. H. Pariselle, Ann. Chim. [8], 24, 315 (1911).
5. A. Juvala, Ber. 63, 1989 (1930).
6. R. P. Linstead, H. P. Rydon, J. Chem. Soc. 1995 (1934).

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

3 1

ИСПРАВЛЕНИЯ

В № 2 журнала «Известия АН СССР, ОХН» за 1952 г. обнаружены следующие опечатки:

	Напечатано	Должно быть
271 стр., 5 стр. снизу	2-Метил-6-β-нафтил-4-оксо-3, 3, 5, 6-тетрагидропиримидин	2-Метил-6-β-нафтил-4-оксо-3, 4, 5, 6-тетрагидропиримидин
274 стр., 16 стр. сверху	Найдено %: C 74, 42	Найдено %: C 72, 42
278 стр., 22 стр. сверху	CO / \\ NH NH | | CH —CH | | $(CH)_3$ CH_3 | COOH (II)	CO / \\ NH NH | | CH—CH | | $(CH_2)_5$ CH_3 | COOH (II)
	CO / \\ NH NH | | CH—CH - - | - - - | - - CH CH_2 | \\ / | S $(CH_2)_5$ | COOH (III)	CO / \\ NH NH | | CH—CH - - | - - - | - - CH CH_2 | \\ / | S $(CH_2)_4$ | COOH (III)
В № 3 журнала за 1952 г:		
440 стр., 12 стр. сверху	Взаимодействие 3-метил-1-окталона	Взаимодействие 9-метил-1-окталона
440 » 13 » »	2-метил-1-окталона	9-метил-1-окталона

Т-05712 Подписано к печати 23/VII 1952 г. Тираж 3350 экз. Заказ 393
Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6 Печ. 16,44+1 вклейка Уч.-изд. л. 17,50

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 16 руб.